



Universidade de Aveiro
Ano 2013

Departamento de Engenharia de
Materiais e Cerâmica

Ricardo Marques
Laranjeira

Revestimentos super-hidrofóbicos
anticongelantes e anticalcário



Universidade de Aveiro
Ano 2013

Departamento de Engenharia de
Materiais e Cerâmica

Ricardo Marques
Laranjeira

Revestimentos super-hidrofóbicos
anticongelantes e anticalcário

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Dr. Mikhail Zheludkevich, Investigador Principal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família e amigos que me apoiaram durante todo o meu percurso académico.

O júri

Presidente

**Prof. Dr. Maria Helena Figueira Vaz
Fernandes**

Professora associada, Universidade de Aveiro

Vogal-Arguente

Dr. Svetlana Valerievna Lamaka

Investigadora auxiliar, Instituto Superior Técnico de
Lisboa

Vogal-Orientador

Dr. Mikhail Larionovich Zheludkevich

Investigador principal, Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Quero agradecer a todos os que me apoiaram durante tempo despendi na laboração desta dissertação, Dr. João Tedim, Dr. Kyril Yasakau, André Ribeiro, Jorge Carneiro, Frederico Maia, Ana Caetano, Alena Kuznetsova, José Ribeiro, Filipe Franco, e todos os que não referi mas que deram a sua contribuição para tornar este trabalho uma realidade.

Quero agradecer também a todos os meus colegas que me apoiaram nos bons e maus momentos durante esta importante jornada da minha vida.

palavras-chave

Super-hidrofóbico, revestimento, anti-calcário, anti-congelamento, sol-gel

resumo

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a performance de superfícies super-hidrofóbicas para a prevenção de formação de calcário e de gelo em superfícies.

Foi estudado um revestimento sol-gel hidrofóbico e um revestimento comercial hidrofóbico, ao qual foram adicionadas partículas de sílica com a granulometria de $0.007\mu\text{m}$ e $0.2\mu\text{m}$, obtendo-se alguns revestimentos super-hidrofóbicos.

Os revestimentos foram caracterizados por MEV, AFM e WCA, de forma a relacionar a sua morfologia e topografia com a sua molhabilidade.

Foram realizados testes representativo de deposição de calcário e formação de gelo para avaliar a performance das superfícies super-hidrofóbicas. Os resultados destes testes mostraram que as superfícies super-hidrofóbicas têm potencialidade para ajudar a prevenir a formação de calcário e de gelo.

keywords

super-hydrophobic, coating, anti-scale, anti-icing, sol-gel

abstract

This present dissertation was conducted to evaluate the performance of superhydrophobic surfaces for preventing formation of scale and ice on surfaces.

Has been studied an hydrophobic sol-gel coating and a hydrophobic commercial coating. On the commercial coating were added silica particles with a particle size of $0.007\mu\text{m}$ and $0.2\mu\text{m}$ to try to achieve super-hydrophobic coatings, which was successful.

The coatings were characterized by SEM, AFM, and WCA, in order to relate the morphology and topography with wettability.

Representative tests of scale formation and ice formation were conducted to evaluate the performance of superhydrophobic produced surfaces. The results of these tests showed that the superhydrophobic surfaces are a potential application to prevent the formation of ice and scale.

Índice

I.	Introdução	1
II.	Revisão bibliográfica.....	5
1.	Molhabilidade	7
2.	Superfícies super-hidrofóbicas.....	11
2.1.	Naturais.....	11
2.2.	Artificiais.....	13
3.	Superfícies anticongelantes	15
4.	Superfícies anticalcário	16
5.	Sol-gel.....	17
6.	Análise geral	19
III.	Metodologia Experimental.....	22
1.	Objetivo e plano experimental	22
2.	Formulações e amostras	24
2.1.	Partículas de Sílica.....	25
2.2.	Amostras	26
2.3.	Pré-tratamento de substratos de cobre	27
2.4.	Dip-coating.....	29
3.	Caracterização de amostras	31
3.1.	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV).....	31
3.2.	Microscopia de força atómica (AFM)	31
3.3.	Ângulo de contacto com água (WCA).....	36
4.	Teste de calcário	38
5.	Teste de formação de gelo	40
IV.	Resultados experimentais e discussão.....	44
1.	Amostras	45
2.	MEV(Microscopia Eletrónica de Varrimento).....	47
3.	AFM	52
3.1.	Copper	52
3.2.	SGTi	53
3.3.	SSM	54
3.4.	SSM102.....	56
3.5.	SSM107.....	57
3.6.	SSM302.....	58
3.7.	SSM307.....	59
3.8.	Rugosidade RMS	61
3.9.	Análise final resultados AFM	62
4.	Ângulo de contacto com água (WCA).....	63
4.1.	Teste de imersão em água.....	68

5. Teste de deposição de “Calcário”	74
6. Teste de formação de gelo	78
V. Conclusões	86
VI. Sugestões para trabalhos futuros.....	890
VII. Bibliografia	94
VIII. Anexos	98
1. Rugosidade RMS	98

Índice de figuras

Figura 1: Imagens representativa de, a) fenómenos de congelamento, b) formação de calcário numa tubagem. (Adaptado de: a) http://www.pilotsafetynews.com e b) http://www.sentinel-solutions.net , visitado em 20/10/2013)	3
Figura 2: Pesquisa acerca do número de publicações com a palavra “super-hydrophobic” de 2000 a 2013 (pesquisa realizada em http://www.scopus.com a 11/10/2013)	6
Figura 3: Ângulo de contacto (Θ) entre uma gotícula líquida e uma superfície plana rígida. Onde γ_{SL} corresponde à energia de superfície sólido-líquido, γ_{SV} corresponde à energia de superfície sólido-vapor e γ_{LV} corresponde à energia de superfície líquido-vapor.	8
Figura 4: Ângulo de contacto (Θ) a) hidrofílico ($\Theta < 90^\circ$) b) hidrofóbico ($\Theta \geq 90^\circ$) c) super-hidrofóbico ($\Theta \geq 150^\circ$)	8
Figura 5: Molhabilidade descrita por a) Wenzel e b) Cassie-Baxter [5]	10
Figura 6: a) Fotografia digital de uma folha de lótus demonstrando a sua super-hidrofobicidade.[4] b) Imagem de SEM onde é possível ver a estrutura da superfície da folha de lótus (50 μ m). c) Imagem de SEM com maior magnificação (1 μ m) e onde também se pode ver o ângulo de contacto com cerca de 162 $^\circ$. [2]	12
Figura 7: Esquema representativo de uma superfície hidrofóbica com o deslizamento de água (a), não havendo remoção dos resíduos á superfície. Esquema representativo de uma superfície super-hidrofóbica com o deslizamento de água (b), existindo um efeito de autolimpeza. [20]	12
Figura 8: Alguns dos diferentes métodos para a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas: a) eletrodeposição por spray, b) auto-assembagem, c) litografia e d) sol-gel [2, 5]	14
Figura 9: Teste de formação de gelo ao ar livre (a) placa de alumínio sem revestimento (b) placa de alumínio com revestimento polimérico com partículas de sílica manométricas.[25]	15
Figura 10: Fotografias da acumulação de calcário, após a imersão numa suspensão de CaCO ₃ durante 15 dias, num, a) revestimento com um ângulo de contacto de 158 $^\circ$, b) superfície não revestida, com um ângulo de contacto de 63 $^\circ$, c) revestimento com um ângulo de contacto de 152 $^\circ$	16
Figura 11: Processo de hidrólise e condensação durante a produção de sol-gel á base de sílica	18
Figura 12: Plano de trabalho	23
Figura 13: Imagem representativa do estado das partículas da sílica fumada, adaptado de [35]	26
Figura 14: Equipamento para produzir revestimentos por dip coating	30

Figura 15: Esquema representativo do principio de funcionamento do AFM (adaptado de http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:AFM_schematic_(EN).svg , visitada em 11/10/2013)	32
Figura 16: Métodos de medição AFM: a) modo de contacto, b) modo sem contacto, c) modo “tapping” (adaptado de http://bionems.cloud.ntu.edu.tw/research1-31.php, visitada em 11/10/2013) ..	33
Figura 17: a) Imagem original 2D b) Imagem original 3D c) Imagem tratada 2D d) Imagem tratada 3D	34
Figura 18: Imagem representativa do valor da rugosidade RMS comparado com a rugosidade média da amostra.....	35
Figura 19: Dataphysics OCA20 (imagem adaptada do manual do equipamento)	36
Figura 20: Imagem do WCA a) obtida, b) Fitting Laplace-Young com um WCA de 161.09°	37
Figura 21: Esquema representativo do sistema de deposição e carbonato de carbonato de cálcio	39
Figura 22: Imagem fotográfica das amostras a) Copper, B) SSM, c) SGTi, d) SSM052, e) SSM102, f) SSM202, g) SSM302, h) SSM402, i) SSM057, j) SSM107, k) SSM207, l) SSM307, m) SSM407	46
Figura 23: Micrografia por SEM da amostra SGTi, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x.....	47
Figura 24: Micrografia por SEM da amostra SSM, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x	48
Figura 25: Micrografia por SEM da amostra SSM052, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x.....	48
Figura 26: Micrografia por SEM da amostra SSM057, a) ampliação de 30.00x, b) ampliação de 300x.....	49
Figura 27: Micrografia por SEM da amostra SSM102, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x.....	49
Figura 28: Micrografia por SEM da amostra SSM107, a) ampliação de 30.00x, b) ampliação de 300x.....	50
Figura 29: Micrografia por SEM da amostra SSM302, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x.....	50
Figura 30: Micrografia por SEM da amostra SSM307, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x.....	51
Figura 31: Topografia 3D por AFM da amostra Copper	53
Figura 32: Perfil de rugosidade da amostra Copper, com uma rugosidade RMS de 87,9nm.	53
Figura 33: Topografia 3D por AFM da amostra SGTi.....	54
Figura 34: Perfil de rugosidade da amostra SGTi, com uma rugosidade RMS de 22,3nm.....	54
Figura 35: Topografia 3D por AFM da amostra SSM.....	55

Figura 36: Perfil de rugosidade da amostra SSM, com uma rugosidade RMS de 115,1nm.....	55
Figura 37: Topografia 3D por AFM da amostra SSM102, com uma rugosidade RMS de 22,3nm	56
Figura 38: Perfil de rugosidade da amostra SSM102, com uma rugosidade RMS de 177,0nm	57
Figura 39: Topografia 3D por AFM da amostra SSM107	58
Figura 40: Perfil de rugosidade da amostra SSM107, com uma rugosidade RMS de 142,1nm	58
Figura 41: Topografia 3D por AFM da amostra SSM302	59
Figura 42: Perfil de rugosidade da amostra SSM302, com uma rugosidade RMS de 181,9nm	59
Figura 43: Topografia 3D por AFM da amostra SSM307, com uma rugosidade RMS de 22,3nm	60
Figura 44: Perfil de rugosidade da amostra SSM307, com uma rugosidade RMS de 214,9nm	60
Figura 45: Gráfico dos resultados da altura média dos picos das amostras e rugosidade RMS, obtidos pelo software WSxM[37]	62
Figura 46: Imagem do ângulo de contacto com água das amostras a) Copper, b) SGTi e c) SSM	64
Figura 47: Imagem do ângulo de contacto com água das amostras a) SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302 e e) SSM402.....	66
Figura 48: Imagem do ângulo de contacto com água das amostras a) SSM057, b) SSM107, c) SSM207, d) SSM307 e e) SSM407	66
Figura 49: Influência da quantidade de partículas de SiO₂-B e SiO₂-A no revestimento SSM.....	67
Figura 50: Amostras a) Copper, B) SGTi e c) SSM após 14dias de imersão em água	68
Figura 51: Teste de imersão das amostras Copper, SGTi e SSM em água durante 14 dias	69
Figura 52: Teste de imersão em água das amostras SSM com adição de partículas SiO₂-B durante 14 dias.....	70
Figura 53: Amostras a) SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302, e) SSM402 após 14dias de imersão em água.....	71
Figura 54: Teste de imersão em água das amostras SSM com adição de SiO₂-A	72
Figura 55: Amostras a) SSM057, b) SSM107, c) SSM207, d) SSM307, e) SSM407 após 14dias de imersão em água.....	73
Figura 56: Amostras a) Copper, b) SGTi e c) SSM após teste de deposição e CaCO₃.	74
Figura 57: Amostras a) SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302, e) SSM402 após teste de deposição e CaCO₃.	75

Figura 58: Amostras a) SSM057, b) SSM107, c) SSM207, d) SSM307, e) SSM407 após teste de deposição e CaCO_3.	76
Figura 59: Variação do peso das amostras após o teste de deposição de Carbonato de cálcio.	76
Figura 60: Imagens óticas das amostras a) Copper, b) SGTi, c) SSM tiradas aos 0, 20 e 40 minutos durante o teste de congelamento realizado à temperatura de -10°C.	79
Figura 61: Imagens óticas das amostras a)SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302, e) SSM402 tiradas aos 0, 20 e 40 minutos durante o teste de congelamento realizado à temperatura de -10°C.	80
Figura 62: Imagens óticas das amostras a) SSM057, b) SSM107,c) SSM207, d) SSM307, e) SSM407 tiradas aos 0, 20 e 40 minutos durante o teste de congelamento realizado à temperatura de -10°C.	81

Índice de tabelas

Tabela 1: Composição revestimento sol-gel (SGTi).....	24
Tabela 2: Composição do revestimento SSM [28]	24
Tabela 3: Informações sobre as partículas de sílica[31-33].....	25
Tabela 4: Formulações utilizadas e nomenclatura	27
Tabela 5: Composição química da segunda solução ácida	28
Tabela 6: Resultados do WCA em função da quantidade de SiO₂	63
Tabela 7: Resultados da altura média de cada amostra e rugosidade RMS obtidos pelo software WSxM[37].....	98

Índice de abreviaturas

SH- Super-hidrofóbico(a)

WCA- Ângulo de contacto com água(water contact angle)

ES -Energia de superfície

γ_{SV} - Energia de superfície da interface sólido-vapor

γ_{SL} - Energia de superfície da interface sólido-líquido

γ_{LV} - Energia de superfície da interface líquido-vapor

θ - Ângulo de contacto

Θ_{CB} - Ângulo de contacto de Cassie-Baxter

Θ_W - Ângulo de contacto de Wenzel

r - Proporção de rugosidade

f - Fator de sólido molhado pelo líquido

MEV- Microscopia eletrónica de varrimento

AFM- Microscopia de força atómica (Atomic Force Microscopy)

SGTi- Sol-Gel Titanium

SSM- SteelSpray Metal

Rugosidade RMS- Rugosidade quadrática média (root mean square roughness)

Ki - Constante de composição da solução

u - Velocidade de emersão

E - Taxa de evaporação

L - Largura do substrato

D - Propriedades físico-químicas do substrato

Capítulo I:

Introdução

I. Introdução

Durante milhões de anos de evolução a natureza tem refinado os seus biosistemas criando micro e nano estruturas com propriedades de auto-limpeza, ópticas, mecânicas, químicas, entre outras. Estas propriedades permitem à Fauna e Flora sobreviver nos mais adversos clima e ambientes de forma eficiente.[1]

O estudo dos sistemas nanoestruturados presentes na natureza tem vindo a inspirar os cientistas e investigadores no desenvolvimento de novos materiais com melhores propriedades. Os materiais nanoestruturados (nanomateriais) têm sido alvo de um grande estudo nas últimas décadas, permitindo a evolução do desenvolvimento de novos materiais e produtos, que são utilizados em várias aplicações, tais como indústria, medicina, agricultura e no dia-a-dia das pessoas. [2-5]

A nível científico os nanomateriais têm vindo a permitir a obtenção de novas e melhores propriedades dos materiais já conhecidos, isto deve-se ao desenvolvimento de técnicas de processamento e análise que permitem o controlo das estruturas a nível micrométrico(μm) e nanométrico(nm).

Uma das áreas de interesse que tem evoluído na última década são as superfícies super-hidrofóbicas conhecidas pelo seu efeito autolimpeza e da baixa molhabilidade, à semelhança das folhas de nenúfar.[6]

As superfícies super-hidrofóbicas têm vindo a ser testadas para aplicações contra a formação de gelo e de calcário, embora este assunto ainda não seja um tópico com uma vasta gama de resultados.

A deposição de calcário, representada na Figura 1 (b), é um problema que afeta vários sistemas de transporte, aquecimento e arrefecimento de águas, tais como tubagens, permutadores de calor, condensadores, evaporadores, torres de arrefecimento, ect. Com a deposição de calcário existe o risco de bloqueio do caudal de água e perda de eficiência nos processos de transporte de calor, devido à condutividade da camada formada ser inferior à dos sistemas em questão. A deposição de calcário é variável de processo para processo e está normalmente relacionada com a dureza da água, esta dureza é normalmente proveniente da quantidade de sais minerais dissolvidos na água, cálcio, magnésio, ferro, silício, bário, que com as condições adequadas podem promover a formação de vários minerais tais como carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sílica, óxidos ferrosos. [7-10]

A formação de gelo em superfícies é um problema comum a várias indústrias, sejam elas aeronáutica, aeroespacial, petrolífera, energética, ect. A formação de gelo nas asas de aviões, em linhas de transporte de energia elétrica, pás eólicas e outros dispositivos, pode levar à falha prematura sem aviso. Existem sistemas que evitam ou reduzem a formação de gelo através da aplicação contínua de aquecimento elétrico, ar quente ou mesmo químicos.[11]

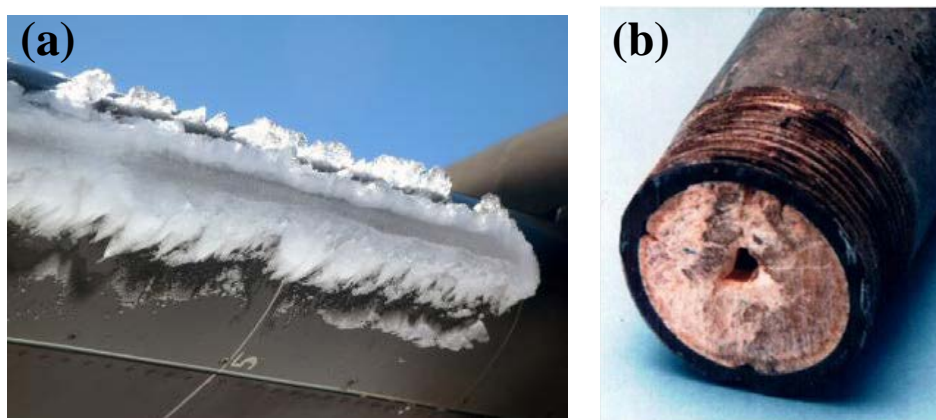


Figura 1: Imagens representativa de, a) fenómenos de congelamento, b) formação de calcário numa tubagem. (Adaptado de: a) <http://www.pilotsafetynews.com> e b) <http://www.sentinel-solutions.net>, visitado em 20/10/2013)

Com a presente dissertação pretende-se avaliar a deposição de calcário e formação de gelo em superfície super-hidrofóbicas, sendo constituída por seis capítulos, sendo a introdução o primeiro, onde estão apresentados os problemas e temas que se pretende abordar. No segundo capítulo foi realizada uma revisão bibliográfica acerca de molhabilidade de superfícies, superfícies super-hidrofóbicas, superfícies anticongelantes, superfícies anticalcário e revestimentos sol-gel. Seguindo-se o terceiro capítulo, onde esta presente as metodologias experimentais utilizadas para produzir e analisar os revestimentos.

No capítulo quatro são apresentados os resultados experimentais e a discussão dos resultados, nomeadamente resultados de microscopia eletrónica de varrimento, microscopia de força atómica, ângulo de contacto com água, teste de deposição de calcário e teste de formação de gelo.

O capítulo cinco contém as principais conclusões desta dissertação, sendo seguido pelo capítulo seis referente às sugestões para trabalhos futuro.

Capítulo II:

Revisão Bibliográfica

II. Revisão bibliográfica

Neste capítulo foi avaliado o estado de arte de revestimentos super-hidrofóbicos e das suas possíveis aplicações.

Os revestimentos nanoestruturados têm vindo a ganhar importância a nível de investigação e de aplicações, isto deve-se à evolução do controlo das propriedades químicas e físicas dos materiais, resultando em revestimentos com propriedades melhoradas dos seus materiais constituintes e novas propriedades específicas (à semelhança dos compósitos). Estes podem ser desenvolvidos apenas para melhorar uma propriedade específica ou várias, tais como dureza, aderência, resistência a abrasão, resistência à corrosão, flexibilidade, resistência química, permeabilidade, molhabilidade, entre outras. Quando são combinadas várias propriedades podem ser considerados revestimentos multifuncionais.

Os revestimentos super-hidrofóbicos têm vindo a receber uma especial atenção por parte da comunidade científica e industrial, sendo visível na Figura 2 que a partir de 2003 tem havido um crescimento do número de publicações acerca deste assunto.

Estes revestimentos SH são por norma revestimentos nanoestruturados que combinam propriedades topográficas e químicas para promover uma baixa molhabilidade.

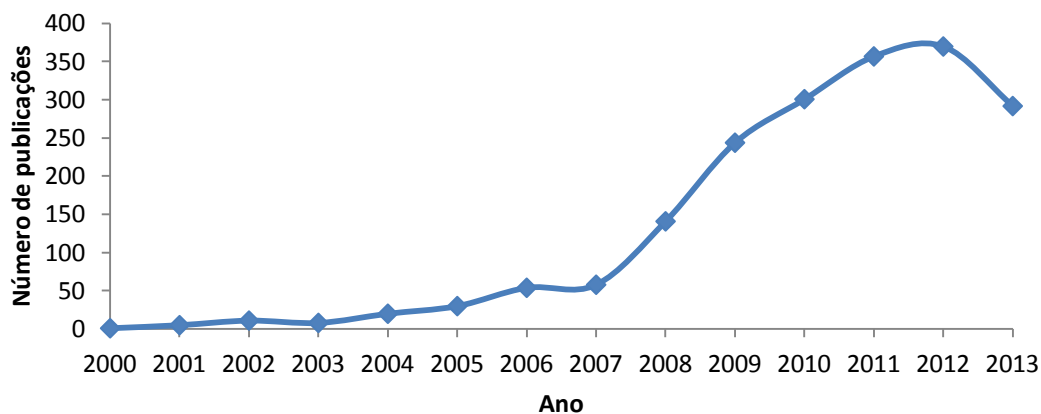


Figura 2: Pesquisa acerca do número de publicações com a palavra “super-hydrophobic” de 2000 a 2013 (pesquisa realizada em <http://www.scopus.com> a 11/10/2013)

1. Molhabilidade

A molhabilidade das superfícies é uma propriedade importante das superfícies sólidas e revestimentos, esta é geralmente dependente da composição química, da topografia da superfície e das propriedades do líquido em contacto.

As interações sólido-líquido são bastante importantes, pois são a chave para a eficiência de processos tais como lubrificação, autolimpeza, adesão de revestimentos, impressão, recuperação de óleos, entre outros. A molhabilidade da superfície é normalmente caracterizada através da medição do ângulo de contacto com um líquido. [6, 12, 13]

A caracterização da molhabilidade está normalmente relacionada com a interação entre as interfaces de contacto sólido-líquido-vapor, estas interações podem ser avaliadas pela equação de Young, através da medição do ângulo de contacto (Θ). Este definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota de líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 3.

A equação de Young pode ser descrita por:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde γ_{SV} é a energia de superfície da interface sólido-vapor, γ_{SL} é a energia de superfície da interface sólido-líquido, γ_{LV} é a energia de superfície da interface líquido-vapor e θ o ângulo de contacto. [14, 15]

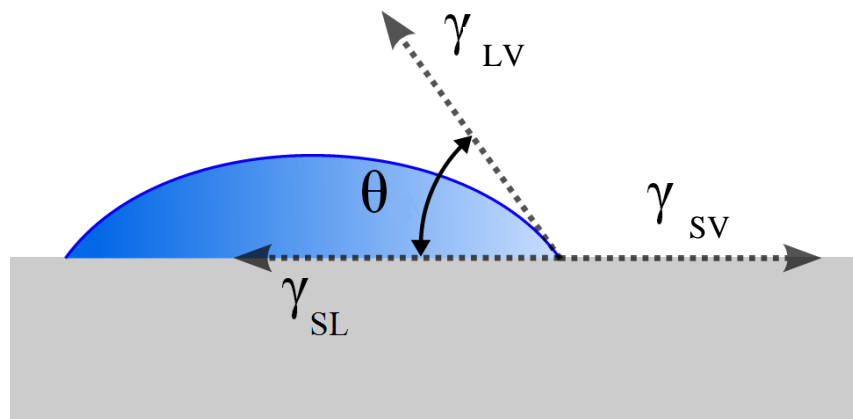


Figura 3: Ângulo de contacto (Θ) entre uma gotícula líquida e uma superfície plana rígida. Onde γ_{SL} corresponde à energia de superfície sólido-líquido, γ_{SV} corresponde à energia de superfície sólido-vapor e γ_{LV} corresponde à energia de superfície líquido-vapor.

A molhabilidade de uma superfície está normalmente relacionado com o ângulo de contacto entre uma gota de um líquido e a superfície sólida. No caso de uma superfície apresentar um ângulo de contacto inferior a 90° normalmente define-se como superfície liofílica, no caso de apresentar um ângulo de contacto superior a 90° define-se como superfície liofóbica. Quando o líquido em contacto com a superfície é água, estas superfícies denominam-se de hidrofílicas ou hidrofóbicas, respetivamente.

Quando o ângulo de contacto é superior a 150° , estas superfícies são classificadas como super-hidrofóbicas e apresentam normalmente uma baixa molhabilidade quando em contacto com água.[16]

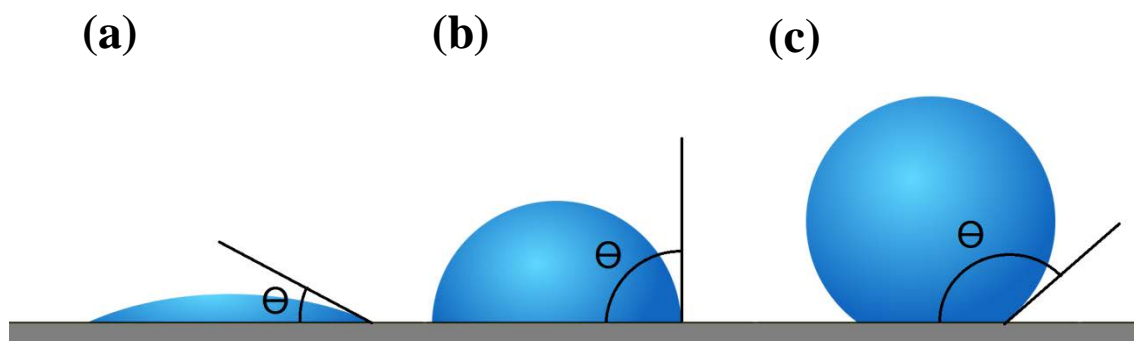


Figura 4: Ângulo de contacto (Θ) a) hidrofílico ($\Theta < 90^\circ$) b) hidrofóbico ($\Theta \geq 90^\circ$) c) super-hidrofóbico ($\Theta \geq 150^\circ$)

A equação de Young, Equação 1, assume que a superfície sólida perfeita, ou seja plana e homogénea, assumindo que a molhabilidade da superfície apenas provem de propriedades

químicas. No entanto as medições de ângulo de contacto nem sempre são realizadas nessa condição, normalmente as amostras têm rugosidade superficial. Devido a este factor foram apresentados por Wenzel[17] e por Cassie-Baxter[18] dois modelos que adicionam o parâmetro da rugosidade à equação de Young.

No modelo de Wenzel assume-se a molhabilidade provem da química da superfície aliada à rugosidade, e que o líquido penetra nas irregularidades da superfície ficando em contacto com a superfície sólida, como está representado na Figura 5 a). Com o aumento da rugosidade, a área superficial sólida em contacto com o líquido aumenta, aumentando também as forças de interação com o líquido por unidade de área. Na Equação 2 está representada a relação entre o ângulo de contacto de Wenzel (θ_W) e o ângulo de contacto de Young, que consiste na proporção de rugosidade(r) entre área superficial em contacto com o líquido e a área geométrica da superfície sólida.

$$\cos \theta_W = r \cdot \cos \theta$$

Equação 2

O modelo de Wenzel é representativo em sistemas sólidos homogéneos, mas para sistemas heterogéneos, onde estão envolvidos mais materiais, é necessário um modelo mais complexo. O modelo de Cassie-Baxter baseia-se no modelo de Wenzel mas assume que existe uma superfície sólida rugosa preenchida nas cavidades por vapor e o líquido não penetra nessas cavidades, como está representado na Figura 5 b), estando o líquido em contacto com um composto sólido-vapor. Como a tensão superficial líquido-vapor é muito baixa a molhabilidade tende para valores mais baixos. Na Equação 3 está representada a relação entre o ângulo de contacto de Cassie-Baxter (θ_{CB}) e o ângulo de contacto de Young, proporção de rugosidade(r) vista no modelo anterior, mas agora com o factor de sólido molhado pelo líquido (f). Caso este factor tenda para o valor um, a Equação 3 iguala-se à Equação 2.[12]

$$\cos \theta_{CB} = r \cdot f \cdot \cos \theta + (f - 1)$$

Equação 3

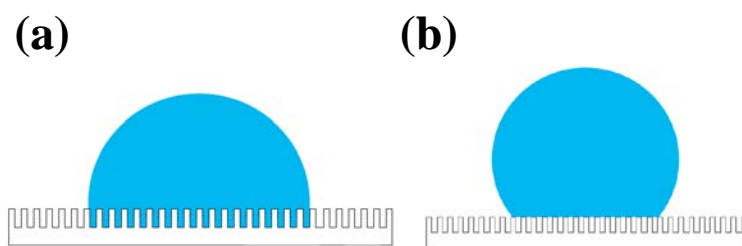


Figura 5: Molhabilidade descrita por a) Wenzel e b) Cassie-Baxter [5]

2. Superfícies super-hidrofóbicas

Durante milhares de anos as superfícies super-hidrofóbicas (SH) presentes na natureza foram encaradas como uma arte por desvendar, admiradas pelas suas propriedades de autolimpeza e baixa molhabilidade com água.

As superfícies super-hidrofóbicas têm a característica de ter um ângulo de contacto com água superior a 150° , tornando este tipo de superfícies um alvo de investigação devido às suas potenciais aplicações.[5]

Na natureza desenvolveram-se superfícies super-hidrofóbicas em vários tipos de animais e plantas, a baixa molhabilidade confere-lhes propriedades de repelência de água e autolimpeza. Estas características conduziram a inúmeras investigações para compreender os mecanismos que promovem a super-hidrofobicidade nas superfícies, percebendo-se que para estas superfícies serem desenvolvidas requerem um conhecimento em diversas áreas, tais como física, química, ciência dos materiais e nanotecnologia.

2.1. Naturais

Na natureza é possível encontrar diversos animais e plantas que tem a capacidade de repelir a água nas superfícies em contacto com o meio ambiente, isto deve-se á super-hidrofobicidade das superfícies. Um caso bastante conhecido é o das folhas da planta de nenúfar (lótus), pois estas folhas têm a capacidade de se manterem limpas, mesmo em ambientes com bastante sujidade, esta propriedade deve-se á sua super-hidrofobicidade, conferida pelas células estruturais da epiderme que estão recobertas com cristais de cera microscópicos. [19] Como se pode ver na Figura 6 (a) a gotícula de água não molha a folha de nenúfar devido ao elevado ângulo de contacto da sua superfície, a gotícula tende a deslizar sobre a superfície arrastando as impurezas, como se pode ver na Figura 7 (b), promovendo assim um efeito de autolimpeza. No entanto as superfícies das folhas de nenúfar têm também uma elevada rugosidade a nível micrométrico e nanométrico, como se pode ver na Figura 6 (b,c), o que promove um efeito de molhabilidade segundo o modelo de Cassie-Baxter e também o efeito de super-hidrofobicidade.

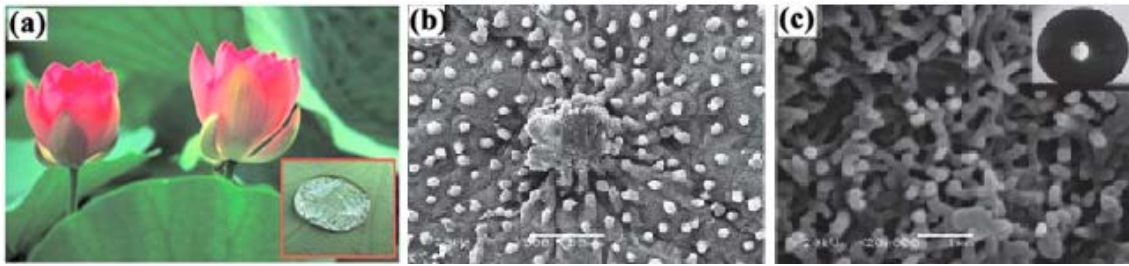


Figura 6: a) Fotografia digital de uma folha de lótus demonstrando a sua super-hidrofobicidade.[4] b) Imagem de SEM onde é possível ver a estrutura da superfície da folha de lótus (50µm). c) Imagem de SEM com maior magnificação (1µm) e onde também se pode ver o ângulo de contacto com cerca de 162°.[2]

Na Figura 7 (a) está representado o que pode acontecer numa superfície hidrofóbica com resíduos à superfície, sendo que a água ao passar pelos resíduos não os arrasta, pois existe uma maior interação com a superfície do que com os resíduos. A propriedade de autolimpeza consiste na interação gotículas de água apenas com as partículas presentes na superfície, arrastando-as para fora da superfície, como se pode ver na Figura 7 (b).

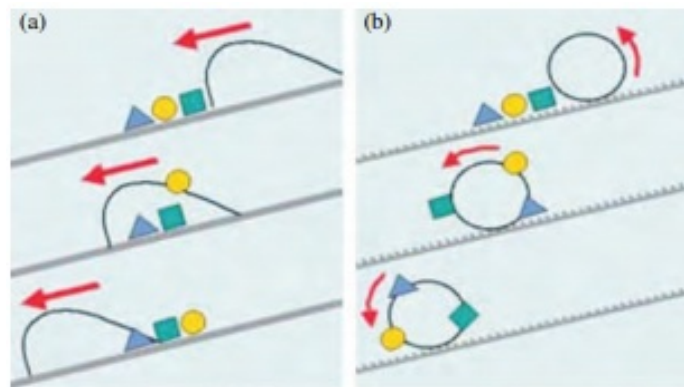


Figura 7: Esquema representativo de uma superfície hidrofóbica com o deslizamento de água (a), não havendo remoção dos resíduos á superfície. Esquema representativo de uma superfície super-hidrofóbica com o deslizamento de água (b), existindo um efeito de autolimpeza. [20]

2.2. Artificiais

Com o desenvolvimento da ciência e das técnicas de caracterização de materiais tem vindo a ser possível explorar as superfícies SH naturais em mais detalhe, permitindo a compreensão dos sistemas que promovem a super-hidrofobicidade nas superfícies. Estas observações têm vindo a demonstrar que os dois principais fatores a influenciar a super-hidrofobicidade são a química da superfície e a sua rugosidade.

A química da superfície está normalmente relacionada com a energia de superfície, quanto menor esta for maior é a super-hidrofobicidade. Nos revestimentos poliméricos a energia de superfície depende normalmente dos grupos funcionais presentes, é conhecido que os grupos funcionais fluorados são os que têm menor energia de superfície, seguindo-se dos grupos metilo e etilo. ($-\text{CF}_3 < -\text{CF}_2\text{H} < =\text{CF}_2 < -\text{CH}_3 < =\text{CH}_2$) [21]

No entanto para superfícies perfeitas existe um limite físico que apenas permite ir até cerca de 130° de ângulo de contacto com água, sendo que é possível ultrapassar esse limite com a adição de rugosidade à superfície, seguindo os modelos de Cassie-Baxter e Wenzel.

A conceção das mais diversas superfícies super-hidrofóbicas artificiais têm vindo a focar-se na combinação de propriedades químicas das superfícies aliada à rugosidade das superfícies, para promover ângulos de contacto superiores a 150° [16]

Atualmente já existem vários estudos para a produção de superfícies super-hidrofóbicas, como se pode visualizar na Figura 8, algumas baseiam-se na criação de relevos mecanicamente nas superfícies, outras na deposição de materiais poliméricos com elevada hidrofobicidade à água e outros em deposições de materiais hidrofóbicos aliados a nanopartículas, combinando materiais hidrofóbicos com a rugosidade.

As diferentes morfologias de superfícies hidrofóbicas podem ser criadas a partir de diversos métodos, tais como litografia de superfícies, moldes rugosos, deposição por plasma, deposição química, deposição por sol-gel, deposição camada a camada, entre outros.[5] A maioria destes métodos é utilizado para produzir superfícies super-hidrofóbicas de acordo com os modelos naturais e teóricos, baseando-se na rugosidade das superfícies e na química de superfície.

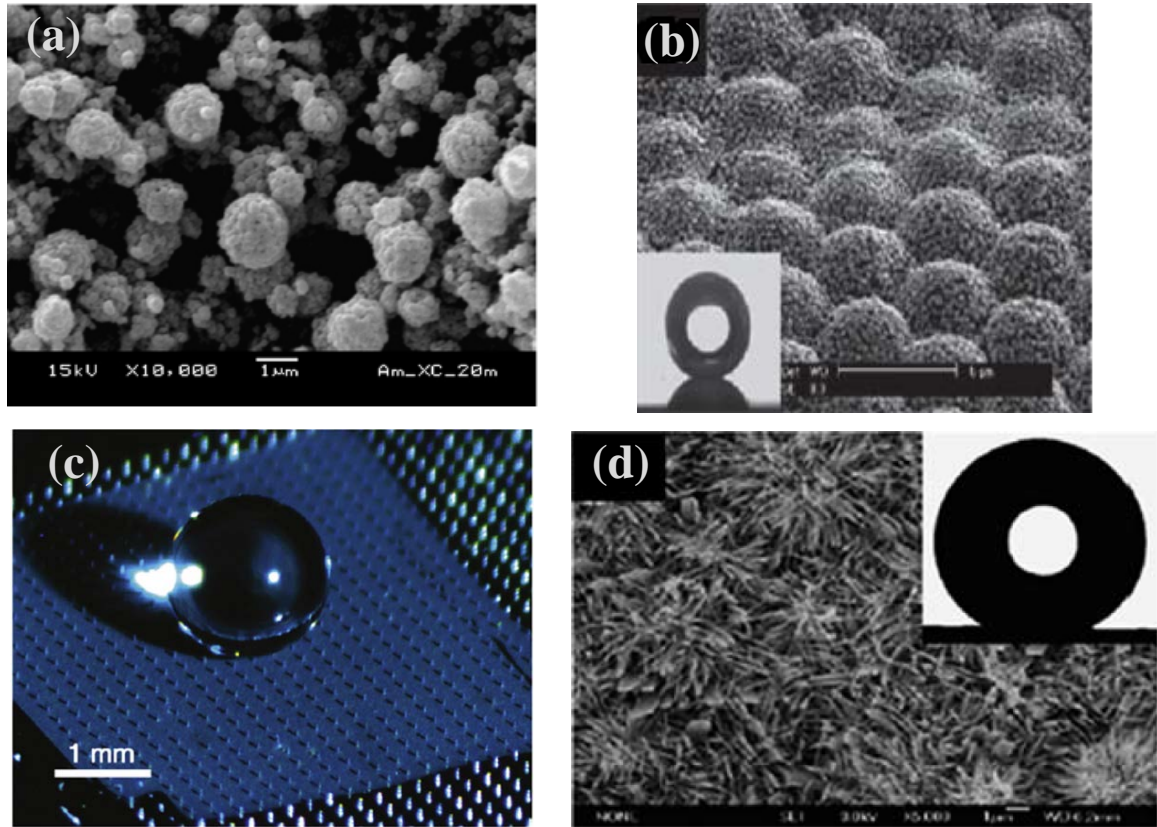


Figura 8: Alguns dos diferentes métodos para a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas: a) eletrodeposição por spray, b) auto-assemblagem, c) litografia e d) sol-gel [2, 5]

3. Superfícies anticongelantes

A formação de gelo em superfícies sólidas submetidas a ambientes com temperaturas baixas, é um problema que pode provocar inúmeros danos nas mais variadas aplicações, desde, aeronáutica, permutadores de calor, linhas de transporte de eletricidade, entre outras.

Existem métodos que ajudam na remoção do gelo formado em superfícies, mas estes apenas são utilizados após a formação do gelo. Com a utilização de superfícies anticongelantes pretende-se criar superfícies que previnam a formação de gelo.

As superfícies super-hidrofóbicas têm a capacidade de repelir a água, se uma superfície não tiver água aderida, não existe nucleação de cristais de gelo. Vários artigos [2, 16, 22-25] mostram que as superfícies super-hidrofóbicas têm um elevado potencial para a prevenção da formação de gelo. No entanto existem também outras teorias que as superfícies hidrofílicas são uma possibilidade contra a formação de gelo nas superfícies, relacionando a rugosidade das superfícies com a nucleação de gelo. [24]

Na Figura 9 está representado um teste efetuado num ambiente natural com tendência para a formação de gelo. É possível verificar que a superfície de alumínio que não foi revestida, Figura 9 (a), com o revestimento super-hidrofóbico teve uma elevada formação de gelo, já a superfície revestida, Figura 9 (b), obteve uma baixa quantidade de gelo formado á superfície.

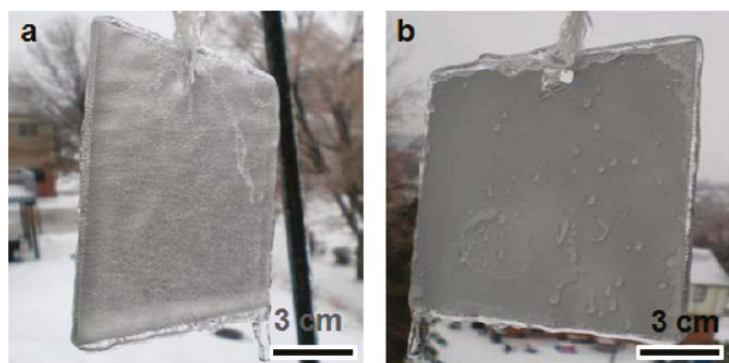


Figura 9: Teste de formação de gelo ao ar livre (a) placa de alumínio sem revestimento (b) placa de alumínio com revestimento polimérico com partículas de sílica manométricas.[25]

Com este e outros resultados é possível concluir que as superfícies super-hidrofóbicas podem ter um elevado potencial contra a formação de gelo em superfícies.

4. Superfícies anticalcário

A deposição de calcário é um problema que está normalmente relacionado com a dureza da água, os sais dissolvidos na água podem nuclear e precipitar originando depósitos de calcário nas superfícies em contacto com a água. Estes processos normalmente ocorrem devido ao aumento da temperatura da água, atingindo temperaturas onde o limite de solubilidade dos sais é baixa, originando a nucleação de sais insolúveis.

O calcário é formado devido à presença em solução aquosa de cálcio, magnésio, carbonatos, silicatos, sulfatos, entre outros, que devido à temperatura, ao pH e outras condições favoráveis podem formar minerais insolúveis. No entanto o calcário é constituído maioritariamente por carbonato de cálcio(CaCO_3).[9]

A adesão de calcário em superfícies pode provocar a redução de eficiência térmica, redução do tempo de vida, restrições de caudais em tubagens e a falha prematura de diversos equipamentos tanto industriais como de utilização doméstica.

Existem bastantes estudos para combater a formação de calcário, mas existem poucas soluções eficientes para resolver o problema. Os depósitos de calcário em tubagens dependem da superfície de permuta de calor, da velocidade de transporte de calor, da velocidade do líquido na tubagem, propriedades do fluido, temperatura e composição química do fluido. [10]

Recentemente começaram-se a testar superfícies SH para a prevenção de formação de calcário. Estas superfícies têm vindo a mostrar que podem ter um papel importante na prevenção da adesão de calcário. Na Figura 10 é possível verificar que a adesão de calcário é muito inferior nas duas superfícies super-hidrofóbicas(a,c) comparadas com a superfície hidrofílica(b)

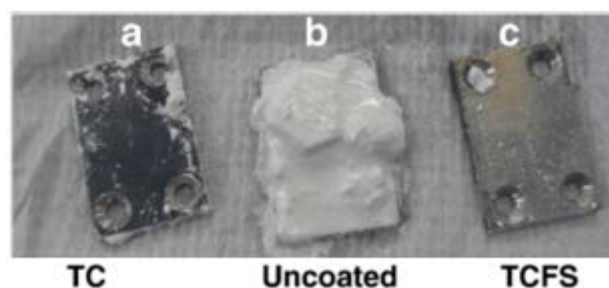


Figura 10: Fotografias da acumulação de calcário, após a imersão numa suspensão de CaCO_3 durante 15 dias, num, a) revestimento com um ângulo de contacto de 158° , b) superfície não revestida, com um ângulo de contacto de 63° , c) revestimento com um ângulo de contacto de 152° .

5. Sol-gel

A metodologia Sol-Gel começou por ser utilizada para produzir materiais inorgânicos, tais como vidros e cerâmicos. Com a evolução da técnica percebeu-se a sua potencialidade para a produção de óxidos metálicos e posteriormente a produção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, quando se deu esta evolução a metodologia sol-gel passou a ter um papel importante em vários campos, tais como cerâmicos, química de polímeros, química orgânica e inorgânica, entre outros.[26]

Com a compreensão da química inerente ao método Sol-Gel este revelou-se bastante interessante para a produção reações que ocorriam a alta temperatura, sendo possível realiza-las a baixas temperaturas por este processo. No entanto o método Sol-Gel não substitui os métodos de produção em massa tradicionais, devido á sua complexidade a nível de reações químicas. A sua utilização tem sido focada na preparação de vários materiais de elevada pureza, tais como óxidos metálicos, componentes ópticos, filmes diversos, podendo estes ser conformados com as mais diversas formas, devido ao carácter líquido dos sol-gel antes de gelificarem.

O processo sol-gel baseia-se na hidrólise e condensação de compostos químicos, o controlo destes dois parâmetros separadamente permite a produção de uma vasta gama de materiais. Na

Figura 11 pode-se ver o processo de hidrólise dos grupos radicais de sílica, obtendo como produto a sílica hidratada e o radical hidratado. Seguidamente dá-se a reação de condensação, sendo que esta pode competir com a reação anterior, daí a complexidade de controlo do processo sol-gel.

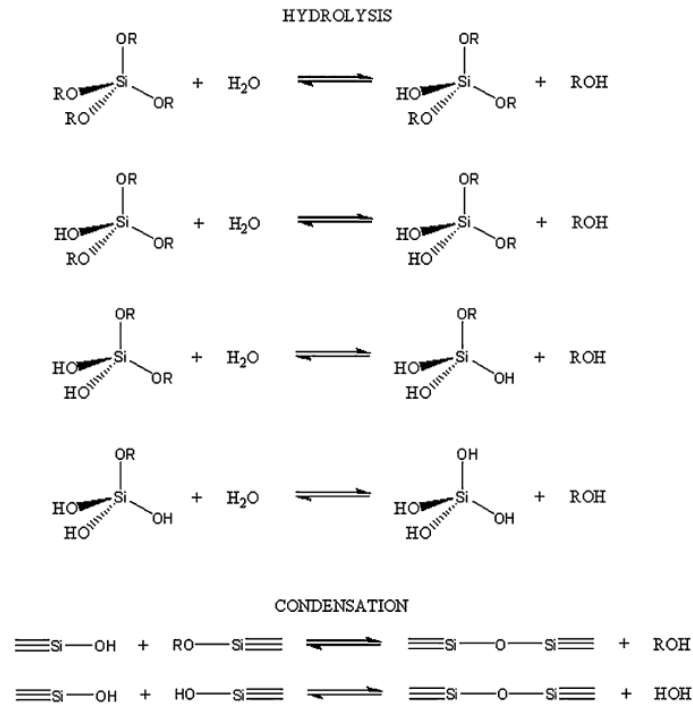


Figura 11: Processo de hidrólise e condensação durante a produção de sol-gel á base de sílica

O processo sol-gel é bastante sensível a pequenas variações nas condições da reação, tais como estrutura da molécula do precursor, temperatura, ph da solução e solvente utilizado, podendo estes fatores afetar a hidrólise e a cinética de condensação, e consequentemente a estrutura final do produto do sol-gel. [23]

Uma das áreas que têm aproveitado as potencialidades do método sol-gel é a área de revestimentos contra a corrosão, pois a produção de revestimentos inorgânicos ou híbridos pode promover significativamente as propriedades barreira dos revestimentos e consecutivamente melhorar a proteção contra a corrosão.[26] Também existe a possibilidade de adicionar nanopartículas inibidoras da corrosão aos revestimentos sol-gel para retardar ou bloquear a propagação da corrosão.[27]

6. Análise geral

Com a presente revisão bibliográfica é possível concluir que as superfícies super-hidrofóbicas podem ser uma solução para os problemas de formação calcário e de gelo em superfícies.

No entanto os estudos acerca deste tipo de superfícies ainda são bastante recentes, o que leva a que ainda exista alguma divergência acerca das melhores formas de produzir e caracterizar este tipo de superfícies. No entanto toda a bibliografia aponta como cruciais a química da superfície combinada com a topografia para obter a super-hidrofobicidade.

Capítulo III:

Metodologia Experimental

III. Metodologia Experimental

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar revestimentos super-hidrofóbicos (SH) na prevenção de formação de gelo e deposição de calcário. Para tal foram produzidas superfícies com diferentes graus de molhabilidade, através da adição de partículas de sílica a um revestimento comercial e testado um revestimento produzido pelo método sol-gel.

Os revestimentos foram caracterizados através de microscopia eletrónica de varrimento (MEV), microscopia de força atómica (AFM), opticamente e medição de ângulo de contacto com água (WCA). Após a caracterização foi realizado um teste para simular a deposição de calcário e um teste para simular a formação e gelo à superfície.

1. Objetivo e plano experimental

Com este trabalho experimental pretendeu-se avaliar a capacidade de revestimentos hidrofóbicos e super-hidrofóbicos (SH) na prevenção da formação calcário e de gelo.

Para o efeito seguiu-se o plano de experimental representado na Figura 12 este plano consistiu na adição de partículas de sílica a revestimentos hidrofóbicos, com o intuito de modificar a topografia dos revestimentos tornando-os SH.

Inicialmente foi avaliada a inserção de partículas de sílica em 3 revestimentos comerciais hidrofóbicos, “Clear Coat”, “Neverwet” e “SteelSpray Metal”. O revestimento “Clear Coat” manteve-se hidrofóbico até 5% de partículas de sílica. O revestimento “Neverwet” formou um gel com a adição de partículas de sílica à suspensão, não sendo possível revestir as amostras. O revestimento “SteelSpray Metal” obteve resultados razoáveis de WCA, sendo o revestimento escolhido como base de trabalho.

Foi utilizado um revestimento produzido pelo processo sol-gel, no qual adição de partículas não foi bem-sucedida, pois a reação de condensação iniciava-se quando as partículas eram adicionadas formando aglomerados de partículas de sílica.

Os revestimentos escolhidos para serem avaliados foram o revestimento sol-gel sem adição de partículas, e o revestimento “SteelSpray Metal” com adição de partículas.

A avaliação qualitativa e quantitativa das amostras foi realizada por SEM, AFM e WCA, com estas análises pretendeu-se relacionar a morfologia das amostras com a topografia e

com o resultado do ângulo de contacto com água, de forma a poder criar uma discussão coerente para os resultados de deposição de calcário e de formação de gelo.

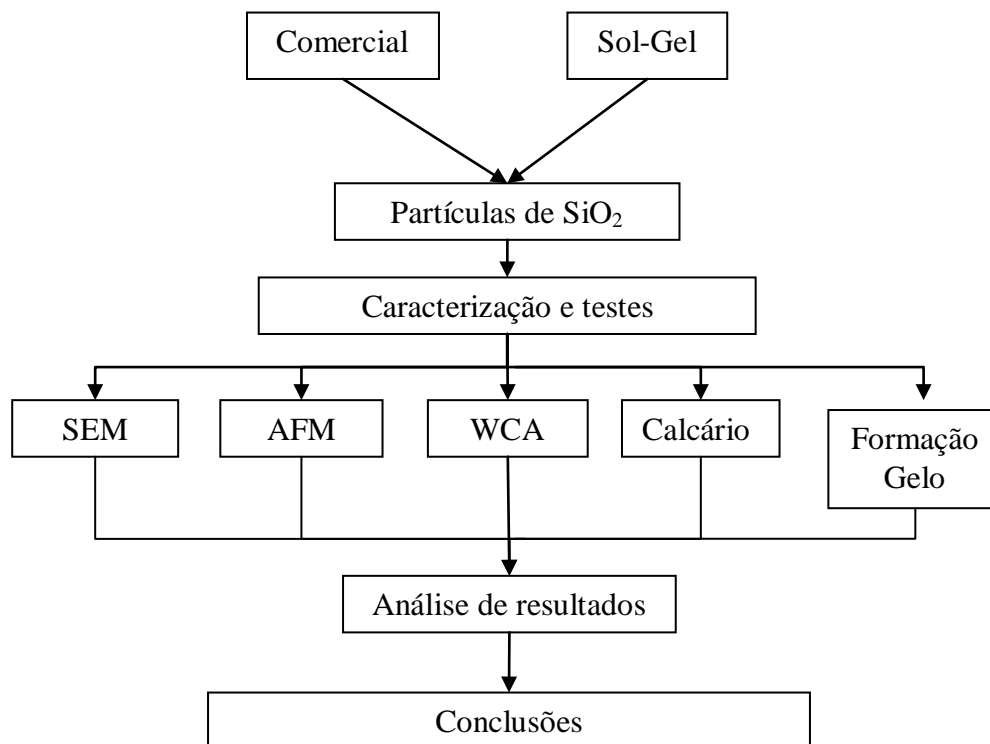


Figura 12: Plano de trabalho

2. Formulações e amostras

Foram testados dois revestimentos hidrofóbicos, um revestimento sol-gel hidrofóbico (SGTi) e um revestimento comercial denominado de “Steelspray metal” (SSM).

O revestimento sol-gel foi formado pela mistura das duas soluções apresentadas na Tabela 1, estas foram agitadas durante uma hora e seguidamente armazenada para poder ser utilizada posteriormente. Este revestimento foi um revestimento produzido inicialmente para a proteção contra a corrosão de metais, tendo vindo a ser melhorado com a adição de um composto hidrofóbico, o Hexadecilo trimetoxisilano (HTMS) que confere a hidrofobicidade ao revestimento prolongando a proteção contra a corrosão de metais. O sol-gel foi obtido com as duas soluções já misturadas, mas armazenadas a uma temperatura de -20°C para retardar a reação de condensação. A solução de sol-gel foi aquecida até a temperatura ambiente e foram realizados os revestimentos.

Tabela 1: Composição revestimento sol-gel (SGTi)

Solução 1	%Volume	Solução 2	%Volume
Acetilacetona	26,45	glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS)	36,33
Isopropóxido de titânio	61,71	Fenil-trimetoxisilano (PTMS)	36,90
H2O pH0,5 (HNO3)	11,84	Hexadecilo trimetoxisilano (HTMS)	7,02
		H2O pH1	19,75

O revestimento comercial foi adquirido à empresa Nanocoat International (Holanda), sendo apresentado como Steelspray metal, mas com o nome comercial de Deck Grip. Este revestimento foi referido como revestimento hidrofóbico para a proteção de metais de contra a corrosão, a sua composição está presente na Tabela 2.

Tabela 2: Composição do revestimento SSM [28]

Constituintes	%Peso
2-Propanol	50-100
Butanolato de zircónio	0,5-1

2.1. Partículas de Sílica

Como visto em várias publicações[21, 25, 29, 30] pode-se promover o aumento grau de hidrofobicidade de revestimentos através da adição de partículas de sílica manométricas, promovendo um aumento da rugosidade do revestimento seguindo os modelos de Wenzel ou Cassie-Baxter.

Para avaliar este tipo de metodologia foram adquiridas através da Sigma-Aldrich dois tipos de partículas de sílica fumada, uma com tamanho de partícula $0.007\mu\text{m}$ em forma de aglomerados e outra com tamanho de partícula entre $0.2\text{-}0.3\mu\text{m}$ em forma de agregados, na Tabela 3 estão representadas as suas principais características.

Tabela 3: Informações sobre as partículas de sílica[31-33]

Tamanho partícula SiO_2 (μm)	Área superficial específica (m^2/g)	Densidade (g/cm^3)	Estado físico	Molhabilidade	Nomenclatura
0.007	390 ± 40	0.0368	Aglomerados	Hidrofílica	$\text{SiO}_2\text{-A}$
0.2-0.3	200 ± 25	0.0368	Agregados	Hidrofílica	$\text{SiO}_2\text{-B}$

A sílica fumada é utilizada comercialmente em diversas aplicações, conhecida pela sua capacidade de aumentar a viscosidade de líquidos e revestimentos, aumentar a fluidez de partículas sólidas, carga mineral para polímeros, abrasivo para pasta dentífrica, entre outras.

Durante o processo de produção da sílica fumada são formados agregados de partículas de sílica, que consistem em cadeias entre 10 a 30 partículas de sílica. Podem também ser formados aglomerados através de interações mecânicas entre agregados, na Figura 13 estão representadas as diferentes formas que as partículas podem apresentar. As partículas de sílica fumada têm grupos funcionais hidroxilo à superfície, o que torna a sua superfície hidrofílica e permite ligações de hidrogénio com outras moléculas.[31, 34]

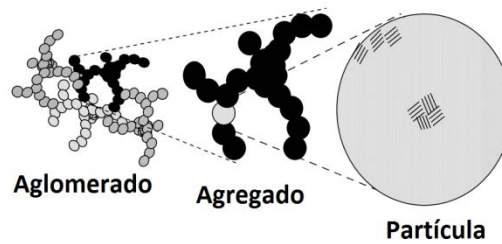


Figura 13: Imagem representativa do estado das partículas da sílica fumada, adaptado de [35]

2.2. Amostras

Para avaliar a dependência da quantidade de partículas de SiO_2 nos revestimentos foram preparadas várias suspensões dos revestimentos SGTi e SSM com várias percentagens, entre 0-4% em peso, de partículas de SiO_2 . As amostras de SGTi com partículas de sílica foram descartadas devido à degradação do sol-gel e à formação de aglomerados quando se adicionaram as partículas de sílica.

Na Tabela 4 estão representadas as amostras produzidas e a sua nomenclatura, sendo elas a amostra de cobre não revestido para ter como referência, a amostra de cobre revestida com SGTi, a amostra de cobre revestida com SSM e as amostras de SSM modificadas com partículas de SiO_2 .

A nomenclatura das amostras SSM com partículas de SiO_2 foi escolhida da seguinte forma, as primeiras três letras correspondem ao revestimento utilizado, os dois primeiros números correspondem à percentagem em peso de SiO_2 a dividir por dez, e o ultimo número corresponde ao tamanho de partículas utilizada.

Tabela 4: Formulações utilizadas e nomenclatura

Revestimento	%Peso SiO ₂	Nomenclatura
Substrato de cobre	0	Copper
Sol-gel Titanium	0	SGTi
SteelSpray Metal (SSM)	0	SSM
SteelSpray Metal + SiO ₂ -A	0,5	SSM057
	1	SSM107
	2	SSM207
	3	SSM307
	4	SSM407
SteelSpray Metal + SiO ₂ -B	0,5	SSM052
	1	SSM102
	2	SSM202
	3	SSM302
	4	SSM402

2.3. Pré-tratamento de substratos de cobre

Os substratos de cobre foram processados a partir de uma placa de cobre laminado comercial com 0,3mm de espessura, sendo esta cortada numa guilhotina com as dimensões de 40mm de altura por 25mm de largura.

Todos os substratos passaram por três procedimentos de limpeza, desgorduramento, primeiro ataque ácido e segundo ataque ácido.

O desgorduramento foi realizado para remover as gorduras provenientes dos processos mecânicos de laminagem e corte. Os substratos de cobre foram limpos por ultrassons numa solução de acetona durante 10 minutos, seguidamente foram mergulhados em água e seguidamente limpos mecanicamente com papel absorvente.

O primeiro ataque ácido foi realizado com Gardacid p4370 obtido através da Chemetall. As placas foram imersas durante 1 minuto à temperatura ambiente na solução e seguidamente mergulhadas em três soluções de água destilada, para remover os resíduos de ácido, e por fim foram secas com ar comprimido.

O segundo ataque ácido foi realizado com a solução descrita na Tabela 5. As placas foram imersas na solução durante 7 segundos à temperatura ambiente, seguidamente foram mergulhadas em duas soluções de água destilada seguidas de uma solução de água desionizada, posteriormente secas com ar comprimido e armazenadas para proceder ao revestimento.

Tabela 5: Composição química da segunda solução ácida

Compostos químicos	% Volume
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	50
Ácido acético (CH_3COOH)	26
Peróxido de hidrogénio (H_2O_2)	9
Hidróxido de hidrogénio (H_2O)	15

2.4. Dip-coating

O revestimento dos substratos de cobre foi realizado pelo processo de Dip-Coating, foi utilizado um equipamento produzido anteriormente especificamente para este tipo de técnica de deposição. O funcionamento do aparelho consiste na inserção do substrato na garra mecânica, como se pode ver no canto inferior direito da Figura 14, seguidamente escolhe-se manualmente a velocidade de deslocação vertical da garra, imerge-se o substrato na solução do revestimento e após um tempo específico faz-se a garra emergir o substrato com uma velocidade controlada.

A espessura do revestimento vai depender de factores tais como constante de composição da solução (K_i), velocidade de emersão (u), taxa de evaporação (E), largura do substrato (L), e propriedades físico-químicas do substrato (D), e pode ser avaliada pela seguinte Equação 4[36]:

$$H_0 = K_i \left(\frac{E}{Lu} + Du^{\frac{2}{3}} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Foram avaliadas várias velocidades de deposição para identificar a velocidade ótima de emersão da amostra para o revestimento ficar homogéneo. Foram testadas velocidades verticais desde 5cm/min até 45cm/min, sendo que para velocidades mais lentas a espessura do revestimento foi menor e para velocidades mais rápidas a espessura foi superior, tal como o esperado quando se analisa a Equação 4.

Para velocidades lentas o revestimento apresentou baixa espessura originando defeitos e zonas não revestidas após a evaporação do solvente. Para velocidades rápidas o revestimento apresentou espessuras muito elevadas em zonas localizadas das amostras devido ao escorrimento da solução para essas zonas antes de evaporar o solvente.

A velocidade de emersão do substrato que apresentou uma espessura mais homogénea foi de 18cm/min para o revestimento SSM e 30cm/min para o revestimento SGTi



Figura 14: Equipamento para produzir revestimentos por dip coating

3. Caracterização de amostras

Para avaliar as propriedades das amostras, estas foram caracterizadas por SEM, WCA, AFM e foram realizados testes representativos de congelamento e deposição de calcário.

Com a caracterização SEM pretendeu-se avaliar a morfologia a nível micrométrico das amostras para relacionar com as propriedades obtidas em cada amostra, seguidamente foram realizados testes AFM para compreender a topografia das amostra e relacionar com os valores obtidos nas medições de WCA

3.1. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

Para avaliar a morfologia das amostras a nível micrométrico as amostras foram analisadas no equipamento de microscopia eletrónica de varrimento Hitachi SU 70.

O MEV permite observar materiais orgânicos ou inorgânicos, numa escala manométrica (nm) ou micrométrica (μm), apresentando um elevado poder de ampliação (de 10 a 80000 x) e de resolução ($> 5 \text{ \AA}$).

A preparação das amostras consistiu em cortar as selecionadas em forma de quadrado com a dimensão de 5mm de lado, seguidamente foi depositado carbono sobre as amostras para aumentar a sua condutividade eléctrica. Após a deposição as amostras foram analisadas no microscópio eletrónico de varrimento Hitachi SU 70, sendo registadas imagens representativas das amostras com uma ampliação de 60x, 300x e 30.000x.

3.2. Microscopia de força atómica (AFM)

A microscopia de força atómica é uma técnica que permite caracterizar com resolução atómica a topografia de amostras, esta técnica consiste no varrimento da amostra com uma sonda que mede diretamente parâmetros microestruturais e forças intermoleculares(covalentes, Van der Waals, iónica, etc.).

Na Figura 15 está representado esquema básico do equipamento AFM, o funcionamento do AFM consiste na leitura das amostras com recurso a uma sonda assemblada num suporte flexível. Um feixe laser incide sobre o suporte flexível, o suporte vai fletindo durante a

leitura da amostra promovendo a deflexão do feixe que é medida através de um foto-sensor e convertido em informação dos eixos X, Y e Z.[37, 38]

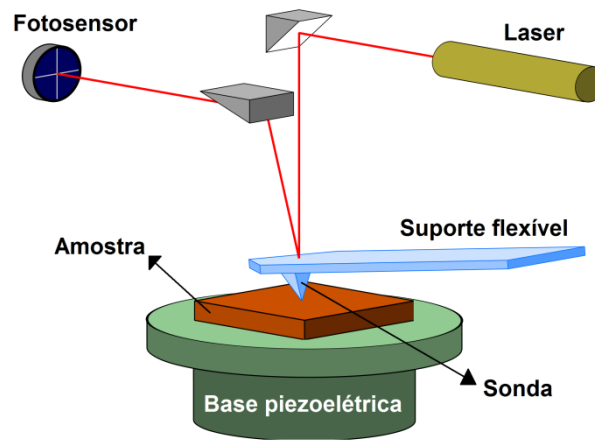


Figura 15: Esquema representativo do princípio de funcionamento do AFM (adaptado de [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:AFM_schematic_\(EN\).svg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:AFM_schematic_(EN).svg) , visitada em 11/10/2013)

Existem três tipos principais de métodos para realizar as medições no AFM, o modo contacto (contact mode), o modo sem contacto(non-contact mode) e modo “tapping”(tapping mode).

A escolha de cada método recai no tipo de amostra a analisar e no tipo de informação que se pretende obter.

No modo contacto, tal como o nome indica a sonda entra em contacto direto com a amostra, sendo avaliada a topografia da amostra diretamente, como está representado na Figura 16 a).

Para avaliar forças atómicas, elétricas e magnéticas pode ser utilizado o modo sem contacto, onde o suporte flexível é colocado a vibrar na sua frequência de ressonância natural e é deslocado sobre a amostra sem entrar em contacto, como se pode visualizar na Figura 16 b). As forças da amostra mantêm a amostra afastada da sonda, sendo medida a alteração à frequência para caracterizar a amostra.

O modo “Tapping” é uma mistura entre estes dois métodos, consistindo em colocar o suporte flexível a vibrar na sua frequência de ressonância natural, mas permitindo que a sonda toque momentaneamente na amostra, como se pode ver na Figura 16 c). Este tipo de medição normalmente permite oscilações de 100-200nm durante a medição.[39]

As amostras foram analisadas utilizando o modo “tapping” com recurso ao equipamento AFM “MultiMode™ SPM” da Digital Instruments Veeco Metrology Group.

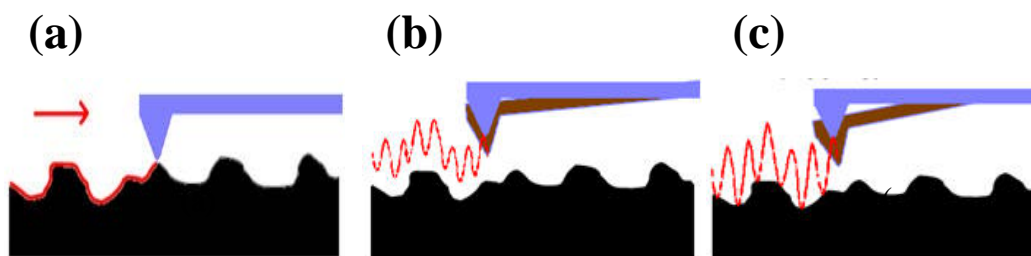


Figura 16: Métodos de medição AFM: a) modo de contacto, b) modo sem contacto, c) modo “tapping” (adaptado de <http://bionems.cloud.ntu.edu.tw/research1-31.php>, visitada em 11/10/2013)

3.2.1. Tratamento dos resultados AFM

As topografias obtidas por AFM podem ter erros associados correspondentes à inclinação da amostra ou a pequenas falhas durante a medição devido ao contacto entre a sonda e a amostra. Como tal os dados das amostras obtidos através do equipamento AFM foram tratados no software WSxM[37], com o intuito de normalizar todas as amostras para que os seus resultados fossem mais comparativos. Os principais problemas detetados nas amostras foram a inclinação do plano da amostra, relevos provenientes de empenos da amostra e linhas devido ao contacto entre amostra e a sonda. Estes erros podem levar a uma medição da altura das amostras superior devido ao reposicionamento automático da sonda à medida que se vai aproximando em demasia da amostra.

Os resultados obtidos no equipamento AFM foram explorados no software WSxM, sendo apresentados com um aspeto idêntico à imagem presente na Figura 17 a), que representa a topografia a duas dimensões da amostra tal como medida, na imagem é possível analisar a tendência da topografia da amostra através da variação de cores representada na escala à direita da imagem. Na Figura 17 b) está presente a topografia a três dimensões, que é a representação da imagem anterior em perspetiva, é possível verificar nesta imagem que existe uma inclinação da amostra, sendo que durante a medição a amostra podia estar com um grau de inclinação.

Através do recurso ao software utilizou-se uma ferramenta para eliminar a inclinação segundo o eixo Z da amostra, o resultado pode estar presente na Figura 17 b) e c), onde é possível verificar a diminuição da escala e uma amostra mais plana.

Em algumas amostras existiu contacto mais intenso da sonda com a amostra, o que leva à formação de uma linha com resultados não representativos nessa zona, devido ao reposicionamento automático da sonda. Estas linhas foram removidas através de uma ferramenta que faz a média entre as linhas anterior e seguinte, substituindo a linha com a medição errada.

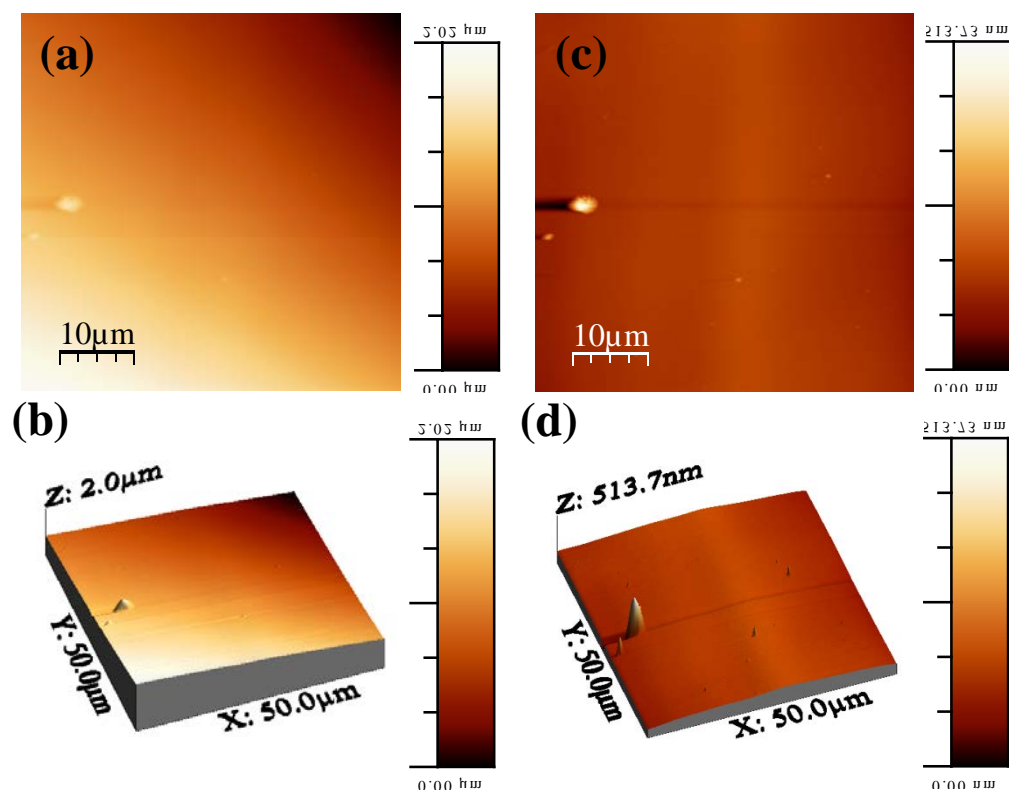


Figura 17: a) Imagem original 2D b) Imagem original 3D c) Imagem tratada 2D d) Imagem tratada 3D

A rugosidade RMS é normalmente utilizada para caracterizar amostras porosas ou com elevada rugosidade. Este método consiste na avaliação dos picos de rugosidade idêntica à rugosidade média, mas o facto de na rugosidade RMS o valor da altura dos picos serem elevados ao quadrado, toma valores superiores ao da rugosidade média, como se pode ver na Figura 18, onde está representada a linha média da rugosidade e a rugosidade RMS.

O cálculo é realizado seguindo a

Equação 5, onde L é o comprimento e y a altura dos picos.

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2 dx} \approx \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{y_i^2}{n}}$$

Equação 5

O parâmetro da Rugosidade RMS é importante para avaliar as superfícies, pois dá uma informação quantitativa rugosidade, permitindo assim comparar resultados.

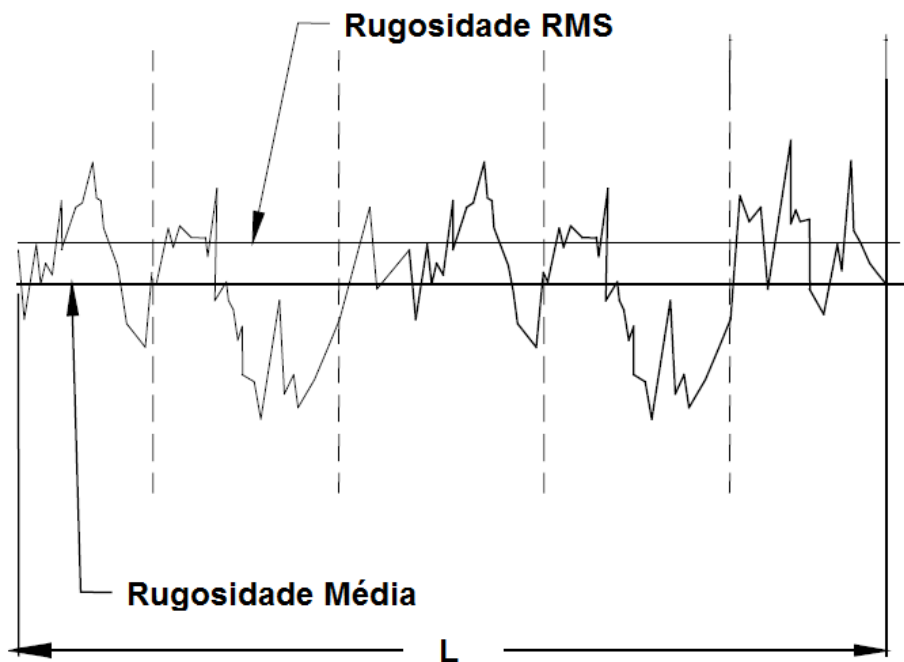


Figura 18: Imagem representativa do valor da rugosidade RMS comparado com a rugosidade média da amostra.

3.3. Ângulo de contacto com água (WCA)

A molhabilidade é normalmente é caracterizada através do ângulo de contacto entre um líquido e um sólido, esta avaliação indica o grau de molhabilidade mediante interação entre o sólido e o líquido e vapor.

A medição do ângulo de contacto com água é o factor mais importante para determinar a molhabilidade de superfícies com água, pois este permite avaliar quantitativamente a molhabilidade. [12, 13]

Para analisar o ângulo e contacto com água das amostras produzidas foi utilizado o equipamento OCA20 da Dataphysics, representado na Figura 19. Este equipamento utiliza uma câmara de alta velocidade para obter imagens da amostra retroiluminada por uma lâmpada com luminosidade ajustável. A análise do ângulo de contacto das amostras consiste no posicionamento da amostra na base para amostras, seguidamente uma seringa deposita o líquido de teste, água neste caso, sobre a amostra controlado por um doseador constituído por um motor de passos. Seguidamente é obtida a imagem da amostra e do líquido como se pode visualizar na Figura 20 a).

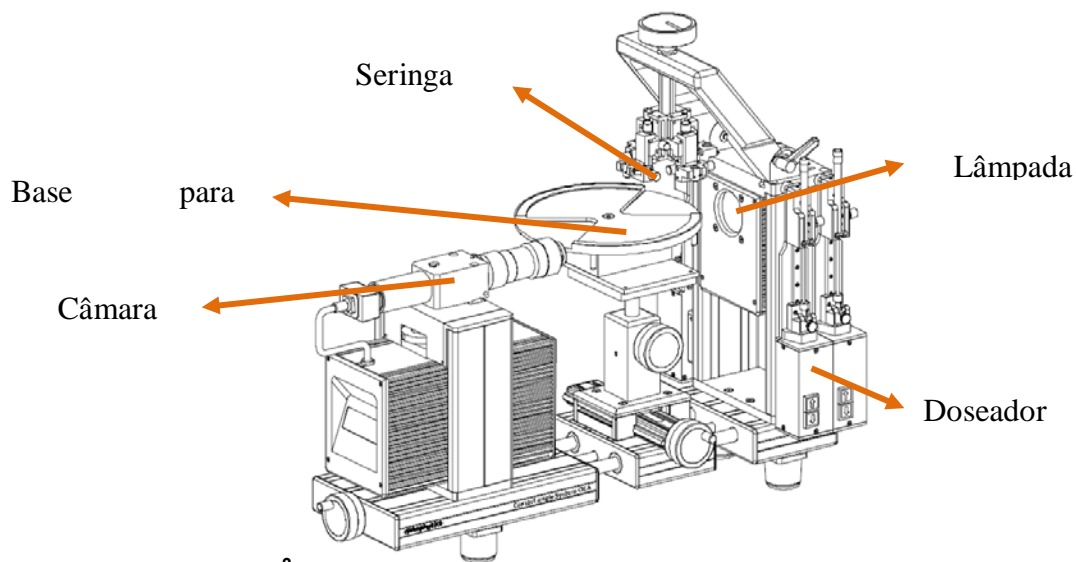


Figura 19: Dataphysics OCA20 (imagem adaptada do manual do equipamento)

Após a obtenção das imagens do ângulo de contacto, estas foram analisadas no software SCA 20 da Dataphysics. Este software permite determinar o perfil do líquido sobre a amostra e calcular o ângulo de contacto líquido-amostra. Na Figura 20 a) está representada a imagem do líquido sobre a mostra obtida pelo equipamento OCA20 e na Figura 20 b) a mesma imagem, mas com o perfil do líquido, a azul, calculado pelo software SCA20 e a linha de contacto líquido-amostra, a vermelho, selecionada manualmente. O software calcula o ângulo de contacto entre a amostra e o líquido através do método Laplace-Young utilizando o perfil do líquido e a linha base de contacto líquido-amostra.[40]

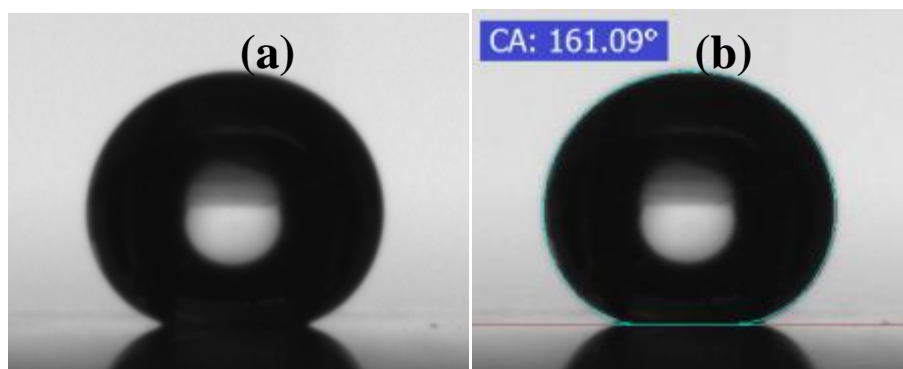


Figura 20: Imagem do WCA a) obtida, b) Fitting Laplace-Young com um WCA de 161.09°

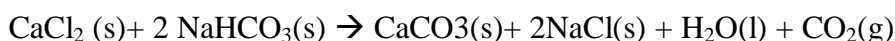
4. *Teste de calcário*

Para realizar a deposição de CaCO_3 foram analisados vários artigos[41-44] que visam a deposição de CaCO_3 a partir de soluções aquosas com presença de cátions de cálcio(Ca^{2+}), e aniões de carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), estes processos fazem parte de estudos mineralógicos com intuito de estudar a formação de carbonato de cálcio em grutas e outros locais específicos.

Devido às condições de deposição de calcário serem complexas e de difícil controlo, optou-se pela realização da deposição de carbonato de cálcio (CaCO_3) como um teste representativo.

Para o teste laboratorial foram utilizados dois reagentes para promover a formação carbonato de cálcio e dióxido de carbono (CO_2), o cloreto de cálcio (CaCl_2) e o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), que foram adquiridos através da Sigma-Aldrich.

A baixo está representada a reação que se pretendeu realizar com esta experiência, sendo de notar que se obtém carbonato de cálcio que tem uma baixa solubilidade em água, NaCl que tem uma elevada solubilidade em água, e CO_2 que pode formar carbonatos ou ácido carbónico quando dissolvido em água.



Para promover a formação de bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) procedeu-se à mistura dos reagentes dentro de um reservatório fechado para aumentar a pressão parcial de CO_2 e consecutivamente aumentar a concentração de ácido carbónico e carbonatos, promovendo a dissolução de CaCO_3 para a solução aquosa, formando $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Um procedimento idêntico ao visto em [42], que consiste em adicionar CaCO_3 a água mineralizada, promovendo a solubilidade de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ através do aumento da pressão parcial de CO_2 . A solução foi armazenada durante 24 horas a uma temperatura inferior a 4°C , sendo agitada periodicamente, para aumentar a dissolução de carbonato de cálcio.

Após a solução preparada utilizou-se um sistema idêntico ao da Figura 21 para depositar a solução sobre as amostras. Este sistema consiste num reservatório, de 200ml, com um doseador para controlar o caudal de solução que sai do reservatório. A solução foi depositada sobre a amostra com um caudal de aproximadamente 10ml por minuto, para dar

tempo para a libertação de CO_2 formando o carbonato de cálcio nas superfícies das amostras.

Após a deposição as amostras foram mantidas na horizontal até evaporar a água residual, seguidamente as amostras foram pesadas numa balança digital, registados os valores e fotografadas as superfícies das amostras após a deposição.

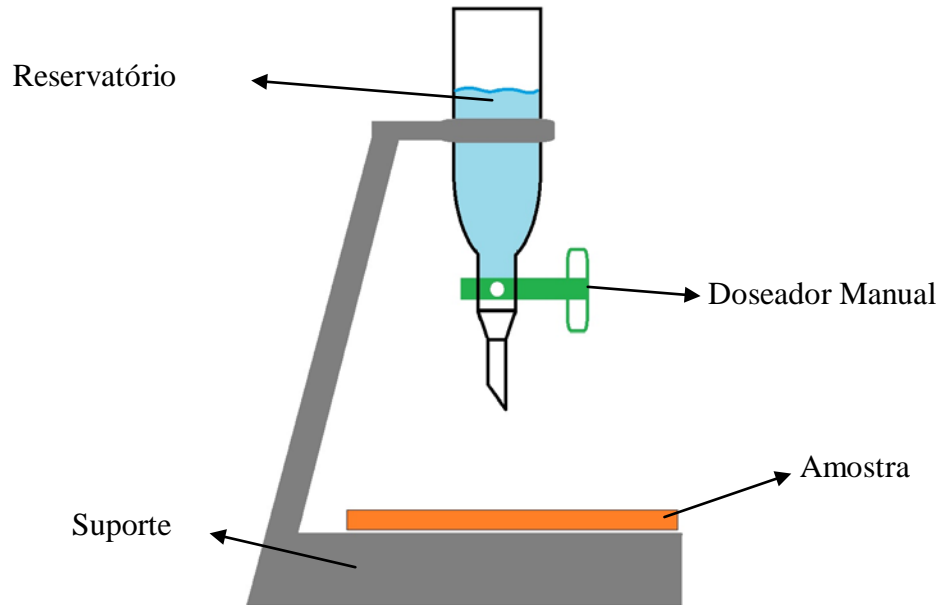


Figura 21: Esquema representativo do sistema de deposição e carbonato de carbonato de cálcio

5. Teste de formação de gelo

A revisão bibliográfica acerca de congelamento em superfícies super-hidrofóbicas apresentou técnicas bastante diversas para realizar a avaliação do congelamento nas superfícies, não havendo uma metodologia ideal para realizar estes testes. Como tal a metodologia escolhida consistiu em colocar uma gota de água à superfície das amostras e avaliar qualitativamente se a superfícies super-hidrofóbicas retardava o congelamento das gotas de água.

O teste de formação de gelo foi realizado com recurso a uma câmara climatizada à temperatura de -10°C . As amostras foram colocadas sobre uma placa de nylon com as dimensões de 400x400mm, seguidamente foi colocada uma gota de água com aproximadamente 0,1mililitro sobre cada amostra. A placa de nylon foi inserida da na câmara climática, junto com as amostras, e foram tiradas imagens óticas iniciais de cada amostra. As amostras foram fotografadas ao final de 20minutos e 40minutos dado o início do teste.

Capítulo IV:

Resultados e Discussão

IV. Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos na caracterização e avaliação dos revestimentos produzidos.

Os revestimentos foram inicialmente caracterizados por microscopia eletrônica de varrimento, sendo avaliadas as morfologias das amostras com e sem partículas de sílica.

Seguidamente foram analisados os resultados das análises de microscopia de força atômica, a topográfica, perfis de rugosidade e rugosidade RMS.

Os resultados de ângulo de contacto com água (WCA) de todas as amostras foram analisados para relacionar com a sua morfologia e topografia. Complementarmente foram analisados os resultados de WCA do estudo de imersão em água para avaliar a degradação do WCA dos revestimentos durante o período de imersão.

Por fim foram analisados os resultados dos testes de deposição e calcário e de formação de gelo nas superfícies.

1. Amostras

As amostras revestidas pelo processo de dip-coating apresentaram em geral um revestimento homogêneo como se pode ver na Figura 22, no entanto para algumas amostras é possível identificar visualmente que existem alguns pontos de acumulação de revestimento, nomeadamente nas amostras com 0,5% em peso de SiO₂-A e SiO₂-B, amostras SSM057 e SM052. Esta acumulação pode ter sido resultado de uma rápida evaporação do solvente, formando pontos com uma maior concentração de partículas de SiO₂.

O substrato de cobre apresenta um aspeto regular, sendo possível identificar alguns riscos mais profundos provenientes do seu processamento.

Os revestimentos com SSM têm um aspeto transparente, mas à medida que a concentração de SiO₂ aumenta essa transparência diminui consideravelmente, sendo que para as amostras SSM407 e SSM402 já é visualmente notável a presença de SiO₂ devido à sua cor característica, o branco.

As amostras apresentam alguns riscos no revestimento, mas esses riscos aparentam ser provenientes dos substratos de cobre, provavelmente devido à baixa espessura do revestimento para algumas amostras e para outros possíveis pontos de acumulação de partículas e revestimento.

O revestimento SGTi apresenta uma cor amarelo translúcida característica do próprio sol-gel, aparenta visualmente ser a amostra com maior espessura comparada com os outros revestimentos.

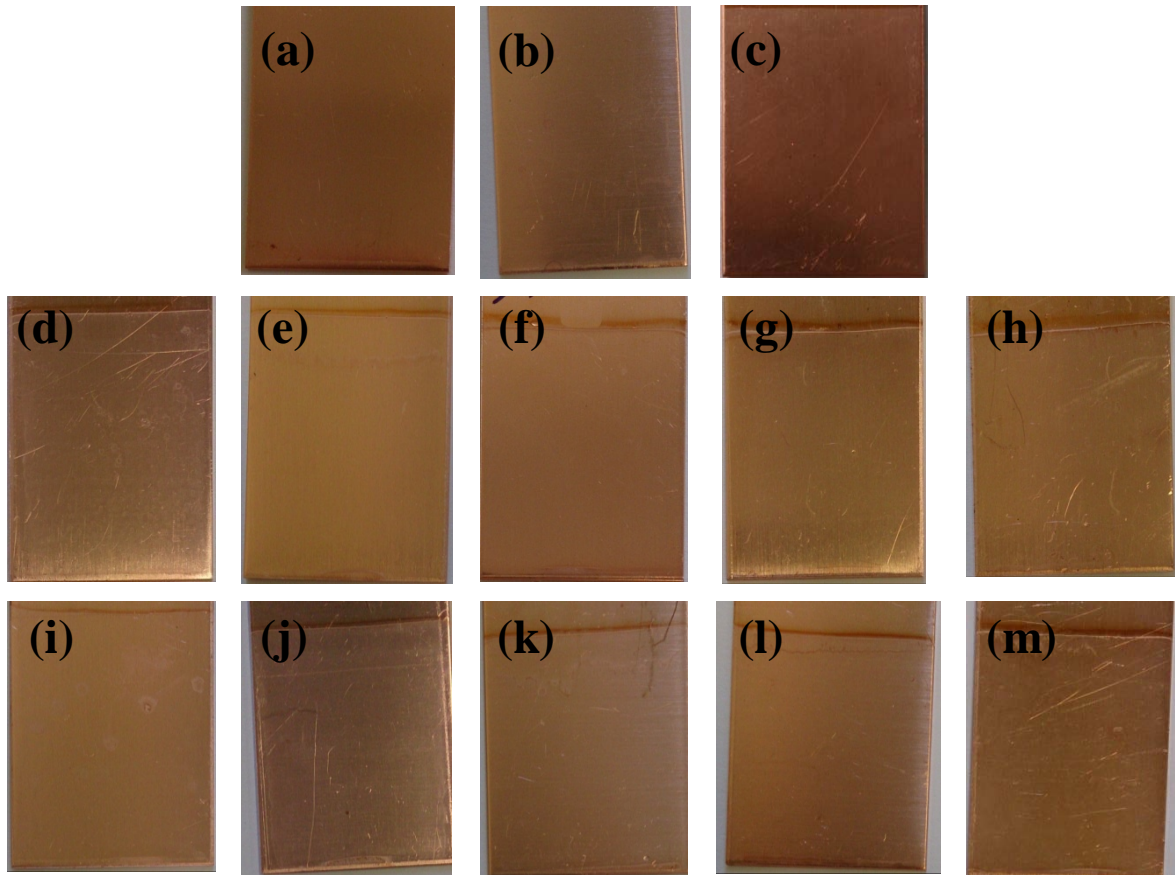


Figura 22: Imagem fotográfica das amostras a) Copper, B) SSM, c) SGTi, d) SSM052, e) SSM102, f) SSM202, g) SSM302, h) SSM402, i) SSM057, j) SSM107, k) SSM207, l) SSM307, m) SSM407

2. MEV(Microscopia Eletrônica de Varrimento)

Foram avaliadas as amostras SGTi, SSM, SSM052, SSM057, SSM102, SSM107, SSM302 e SSM307 por MEV, as amostras foram escolhidas de forma a representar a globalidade dos resultados.

Para a amostra SGTi, representada na Figura 23, é possível verificar que a amostra apresenta uma superfície bastante uniforme cobrindo por completo os defeitos do substrato e sem aparentes defeitos superficiais de delaminação do revestimento. Este resultado seria o esperado para o SGTi devido a ser um revestimento específico para a proteção contra a corrosão de metais, resultando em revestimentos com uma grande camada de barreira e sem defeitos que possam promover o início e propagação da corrosão.

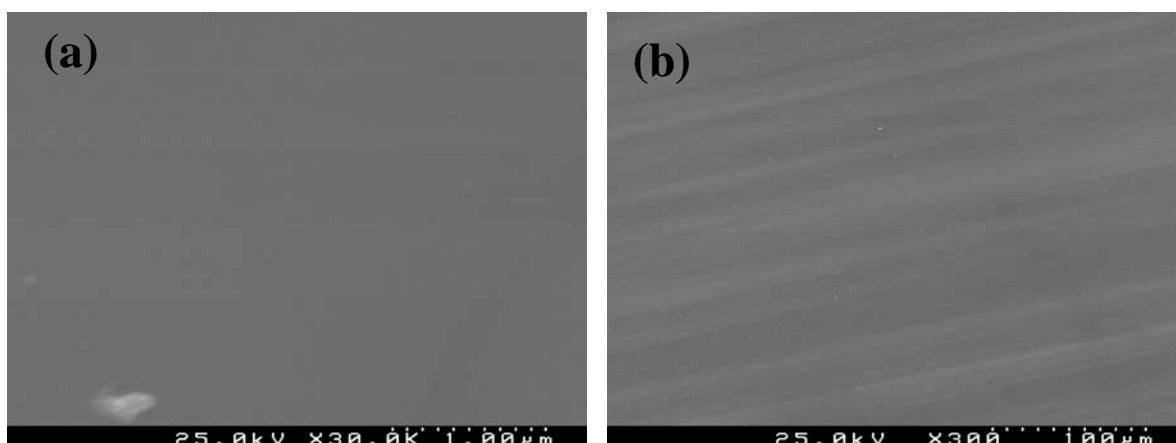


Figura 23: Micrografia por SEM da amostra SGTi, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x

A amostra revestida com SSM apresenta alguns defeitos superficiais, sendo possível identificar na Figura 24 a) e b) esses defeitos com cor mais clara. Esses defeitos podem estar associados a uma evaporação muito rápida do solvente, formando pontos com maior quantidade de revestimento. Uma análise feita ao revestimento mostrou que a quantidade de sólidos presentes em solução foi de 0.3% em peso, o que representa um revestimento baixa espessura após a evaporação do solvente, na Figura 24 b) é possível ver claramente as linhas do substrato de cobre provenientes do processamento, o que demonstra um revestimento com uma baixa espessura comparada com o SGTi.

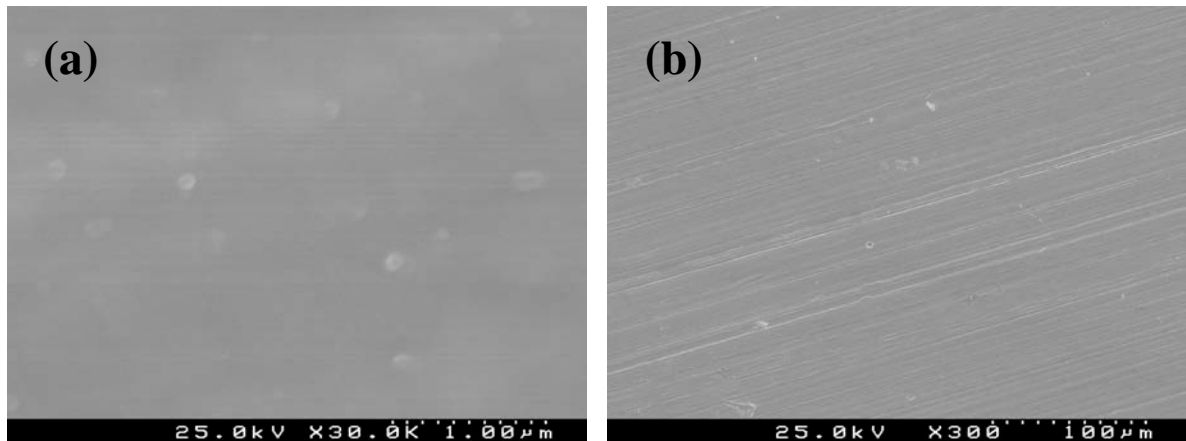


Figura 24: Micrografia por SEM da amostra SSM, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x

Para as amostras com 0,5% em peso de SiO_2 , SSM052 e SSM057, correspondentes à Figura 25 e Figura 26, respetivamente, é possível identificar diferenças entre as duas amostras devido à diferente granulometria das partículas utilizadas.

A amostra SSM052 aparenta ter uma grande parte do revestimento preenchido com agregados de partículas de $\text{SiO}_2\text{-B}$, como se pode ver na Figura 25 b), no entanto ainda existem algumas zonas onde apenas existe revestimento sobre o substrato. Analisando a Figura 25 a) é possível verificar que as partículas de SiO_2 têm um tamanho de aproximadamente $0,2\mu\text{m}$ e estão em forma de agregado.

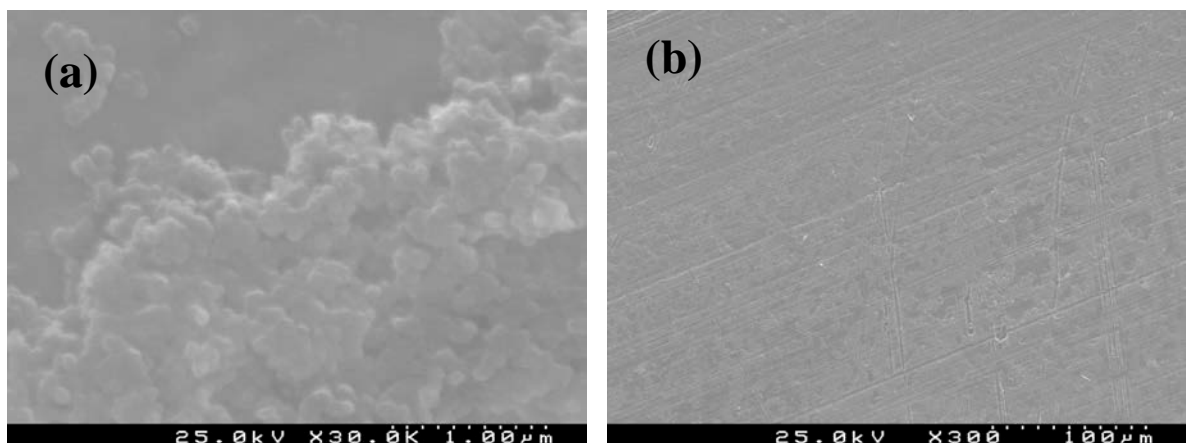


Figura 25: Micrografia por SEM da amostra SSM052, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x

Já para a amostra SSM057 é possível identificar, na Figura 26 a), que as partículas de $\text{SiO}_2\text{-A}$ apresentam uma melhor dispersão no revestimento, aparentando que existe uma formação de agregados de sílica em forma cadeias, formando aglomerados em vez de partículas. Estes aglomerados aparentam formar uma maior ligação com o revestimento,

talvez devido à sua maior área superficial específica, formando um filme mais homogêneo como se pode ver na Figura 26 b).

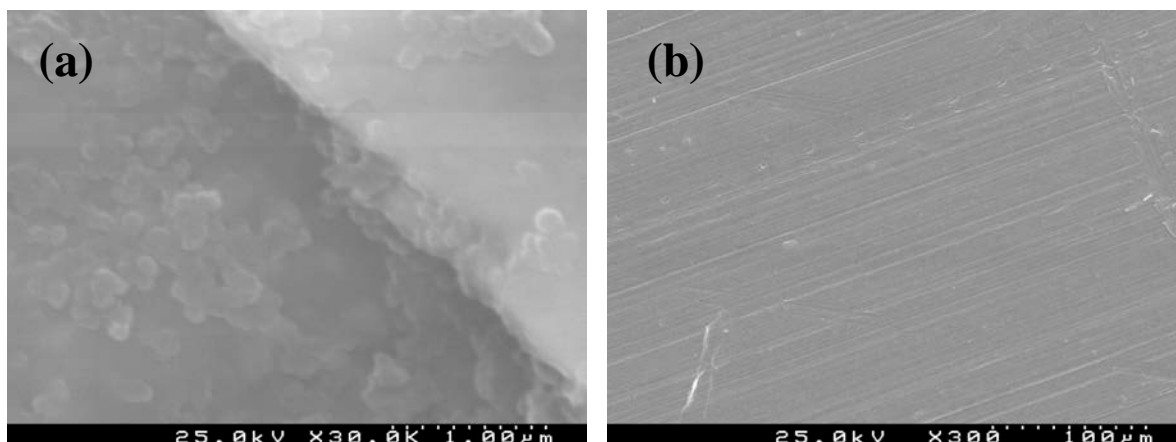


Figura 26: Micrografia por SEM da amostra SSM057, a) ampliação de 30.00x, b) ampliação de 300x

Uma análise à Figura 27 e Figura 28 é possível verificar que as amostras com 1% em peso de SiO_2 , comparando com as amostras com 0,5%, apresentam uma homogeneidade da distribuição das partículas no revestimento superior, sendo o revestimento mais uniforme.

Para a amostra SSM102 é possível verificar, na Figura 27 a), que a quantidade de partículas de sílica já é suficiente para cobrir toda a superfície do substrato de cobre. As partículas aparentam estar agregadas uniformemente, algo idêntico ao que se pode ver no artigo [45], onde fizeram modificação da superfície de sílica com grupos hidrofóbicos. Na Figura 27 b), é possível verificar que o revestimento apresenta-se bastante regular sem defeitos a apontar.

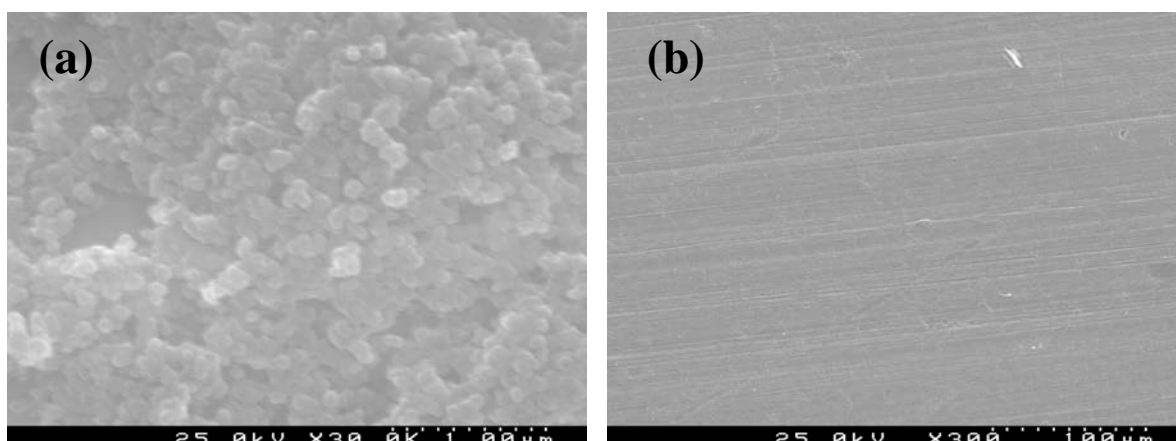


Figura 27: Micrografia por SEM da amostra SSM102, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x

O revestimento SSM107 continua a apresentar aglomerados de partículas de SiO_2 , mas com o aumento da quantidade de partículas já é possível ver na Figura 28 a) que a presença começa a ser notável no revestimento, formando aglomerados mais definidos.

Na Figura 28 b) é possível ver alguma tendência para a formação dos aglomerados a partir dos defeitos do substrato de cobre, sendo visível uma cor mais branca nessas áreas.

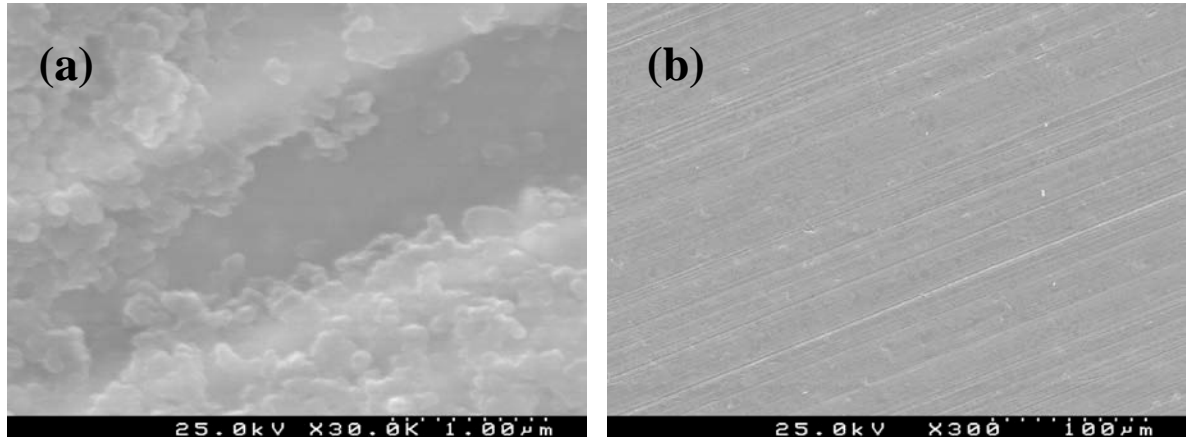


Figura 28: Micrografia por SEM da amostra SSM107, a) ampliação de 30.00x, b) ampliação de 300x

Para a amostra SSM302 é possível verificar na Figura 29 b) que homogeneidade do revestimento diminuiu, aparentando existir uma maior concentração de sílica na maioria do revestimento, formando algumas zonas com menor concentração. Na Figura 29 a) pode-se ver que os agregados têm uma dimensão superior, e que aparentam crescer na direção perpendicular à amostra.

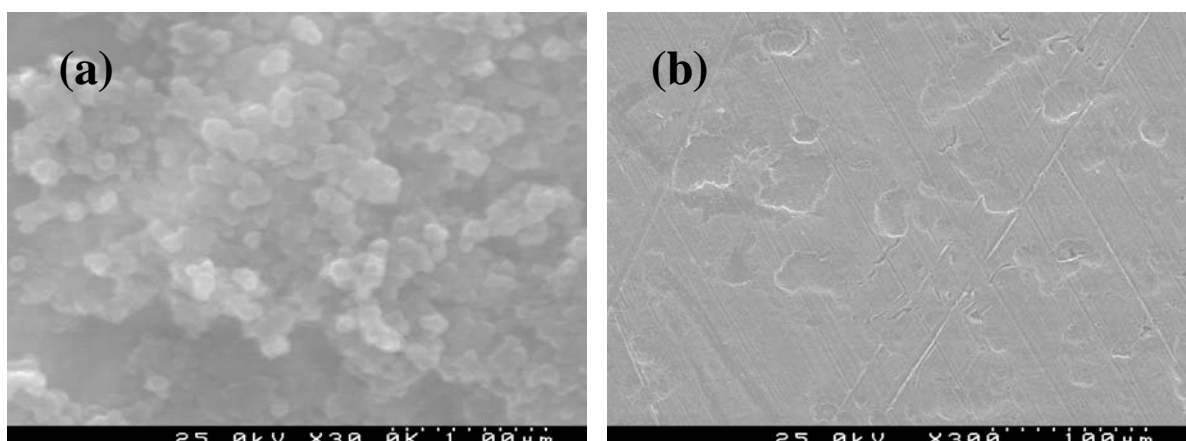


Figura 29: Micrografia por SEM da amostra SSM302, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x

Uma análise aos resultados MEV da amostra SSM307, é possível verificar na Figura 30 a) que os agregados de SiO_2 têm uma aspeto uniforme, o que se reflete na Figura 30 b) com um revestimento homogéneo, apenas com pequenas zonas que aparentam ter maior concentração de partículas de SiO_2 .

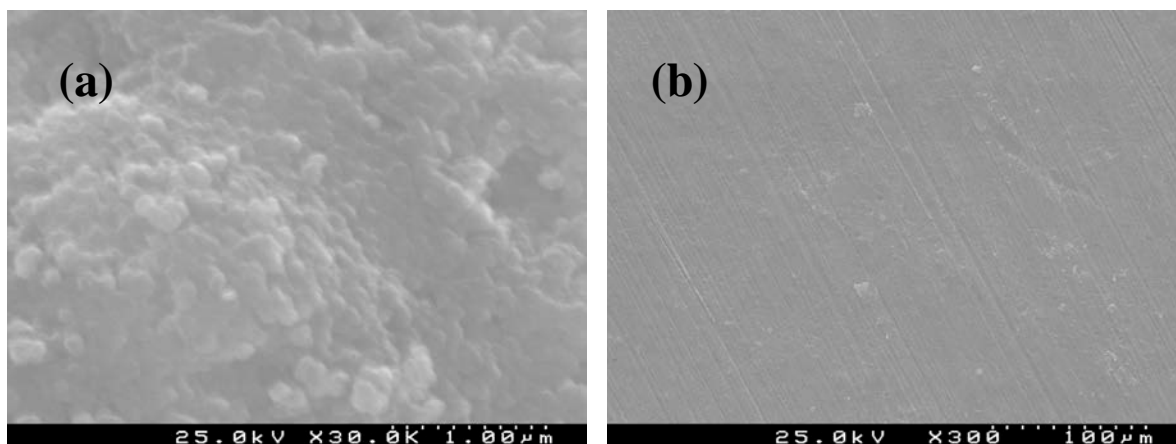


Figura 30: Micrografia por SEM da amostra SSM307, a) ampliação de 30.000x, b) ampliação de 300x

Com as imagens de microscopia eletrónica de varrimento foi possível verificar a morfologia dos revestimentos analisados, para o revestimento SGTi é de notar a uniformidade na superfície, possivelmente devido à elevada espessura revestimento. Já o revestimento SSM, devido ao seu baixo conteúdo de sólidos em solução, obteve uma morfologia com irregularidades, talvez devido à baixa espessura do revestimento, revelando os defeitos do substrato de cobre.

A adição de partículas de sílica ao revestimento SSM modificou claramente a morfologia das amostras, sendo visível que o aumento da quantidade de sílica forma aglomerados de partículas promovendo o aumento da espessura do revestimento e uma alteração da morfologia da mesma.

3. AFM

Para avaliar a topografia das amostras foram realizadas as topografias por AFM a seis amostras, Copper, SGTi, SSM , SSM102, SSM302, SSM107 e SSM307. Com esta avaliação pretende-se analisar a topografia da amostra para seguidamente criar uma relação da influência da esta no WCA das amostras.

Os resultados de AFM foram tratados através do software WSxM[37], todas as amostras sofreram um tratamento idêntico para reduzir o efeito de inclinação das amostras. Após o tratamento, foi feito para cada amostra um perfil de rugosidade representativo e para finalizar a caracterização da rugosidade foi analisada a rugosidade RMS de cada amostra.

3.1. Copper

A amostra Copper correspondente ao substrato de cobre pré-tratado, apresentou uma superfície com alguma rugosidade como se pode ver na Figura 31. É possível identificar os riscos direcionais paralelos ao eixo X já visíveis nas imagens MEV analisadas anteriormente.

Esta rugosidade pode promover a adesão dos revestimentos de forma favorável, pois aumenta a área superficial do substrato, aumentando a área de contacto com o revestimento.

Na Figura 32 pode-se ver o perfil de rugosidade traçado segundo o eixo Y numa zona central da amostra Figura 31, esta apresenta uma variação da rugosidade com aproximadamente 100nm, com alguns picos que originários dos riscos da amostra. A altura média da amostra foi de 314,2nm e a rugosidade RMS de 87,9nm, valores que serão discutidos na secção IV.3.8 do presente capítulo.

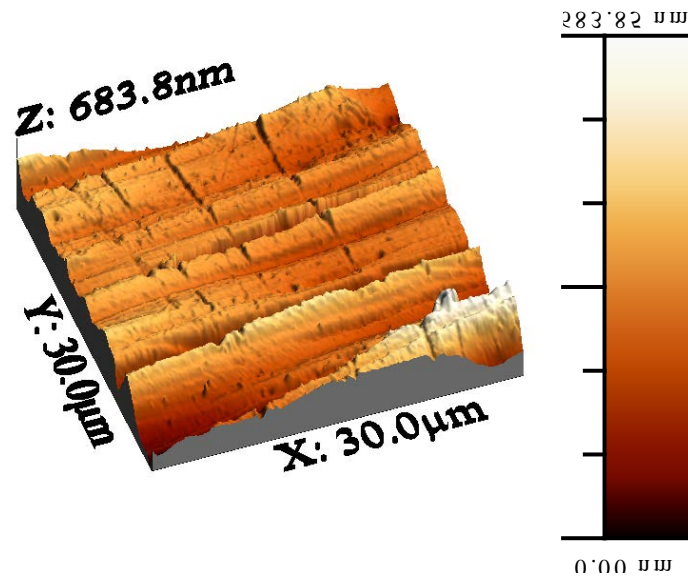


Figura 31: Topografia 3D por AFM da amostra Copper

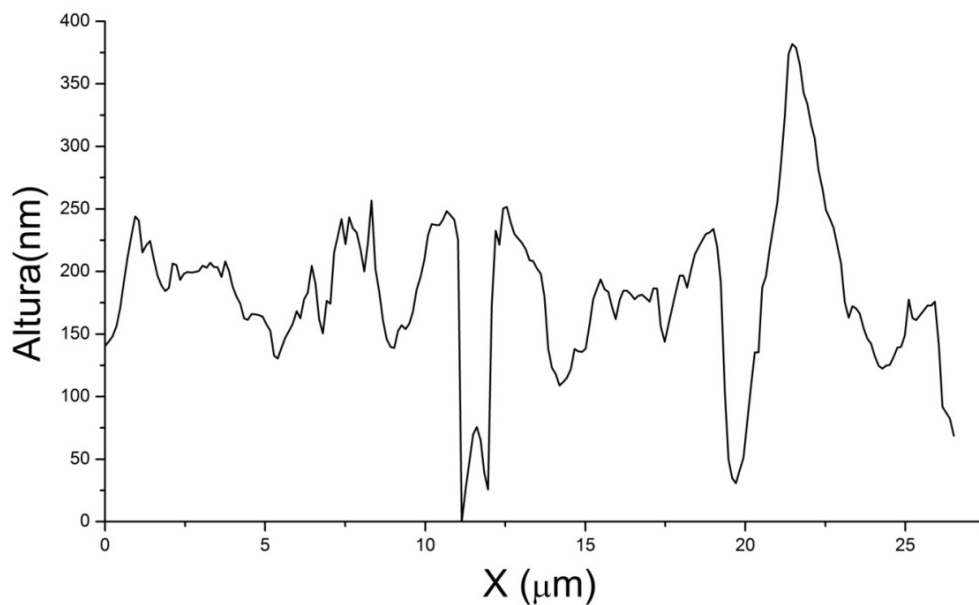


Figura 32: Perfil de rugosidade da amostra Copper, com uma rugosidade RMS de 87,9nm.

3.2. SGTi

A amostra SGTi é a amostra com os valores da rugosidade RMS e altura média mais baixos, com os valores de 22,3nm e 142,4nm, respetivamente, como se pode ver no gráfico da Figura 45: Gráfico dos resultados da altura média dos picos das amostras e rugosidade RMS, obtidos pelo software WSxM[37]. Estes valores refletem-se na Figura 33 mostrando uma superfície sem irregularidades e com um aspeto plano, apenas com alguns picos que

podem ser as partículas de pó, vistas anteriormente na Figura 23 b), encrostadas no revestimento. O perfil de rugosidade presente na Figura 34 comprova a uniformidade do revestimento, mostrando uma maioria da variação dos picos da altura de cerca de 2nm.

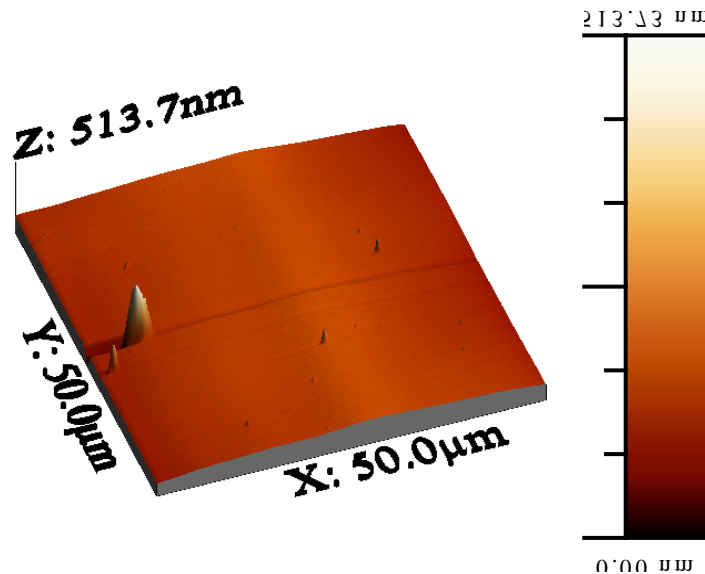


Figura 33: Topografia 3D por AFM da amostra SGTi.

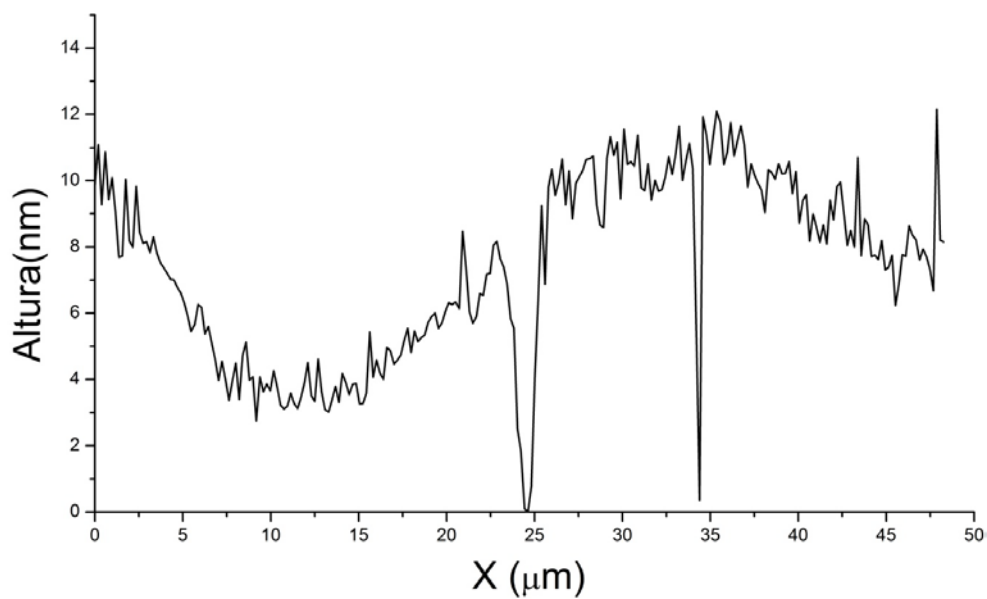


Figura 34: Perfil de rugosidade da amostra SGTi, com uma rugosidade RMS de 22,3nm

3.3. SSM

A amostra SSM apresenta uma topografia com algum caracter de rugosidade como se pode ver na Figura 35. Uma análise ao perfil de rugosidade da Figura 36 é possível identificar

um perfil idêntico à amostra Copper, mas com uma frequência de picos mais bem definidos a sobressair ao perfil do substrato. Estes picos podem dever-se ao facto de durante a evaporação do solvente do revestimento formarem-se zonas preferenciais de crescimento do revestimento, formando picos. Como o revestimento tem percentagem de sólidos muito baixa, cerca de 0.3% em peso, o revestimento apresenta uma espessura muito baixa, daí o perfil de rugosidade das amostras SSM e Copper terem algumas semelhanças.

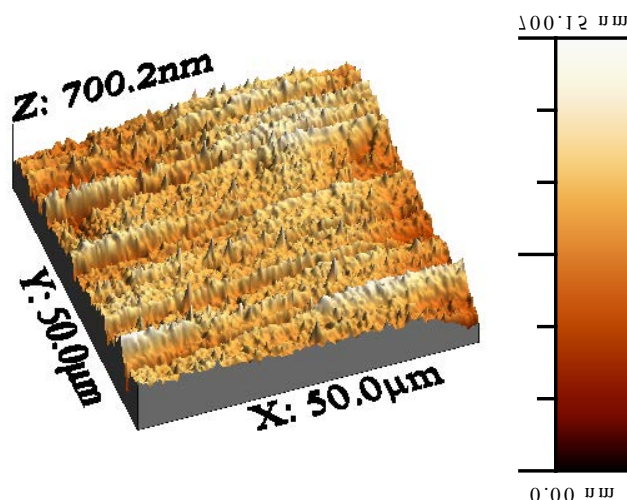


Figura 35: Topografia 3D por AFM da amostra SSM.

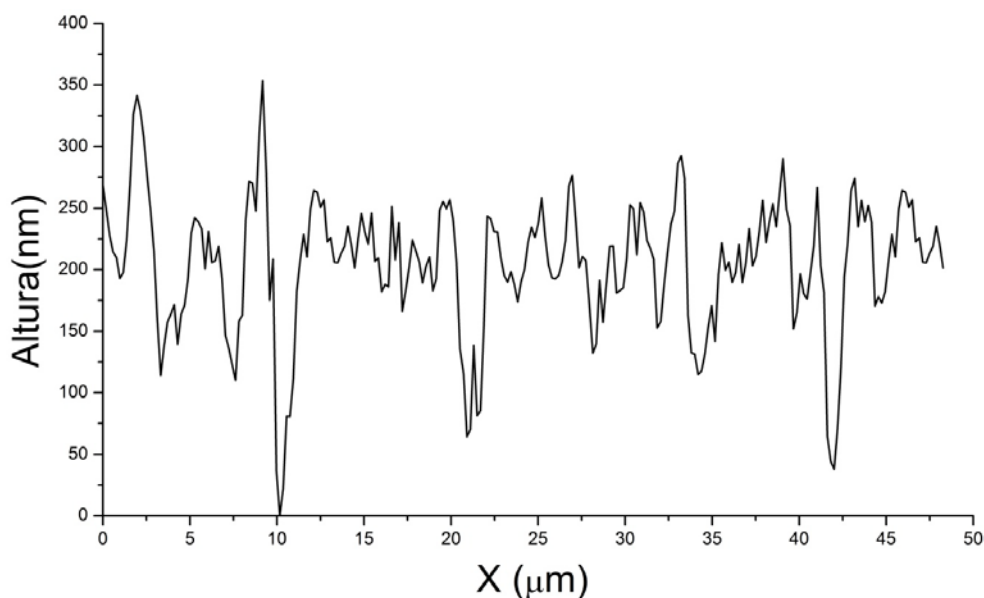


Figura 36: Perfil de rugosidade da amostra SSM, com uma rugosidade RMS de 115,1nm

3.4. SSM102

Para a amostra com 1% e peso de partículas de sílica com $0.2\mu\text{m}$ é possível visualizar na Figura 37 que os agregados de SiO_2 cobrem por completo o substrato, deixando de ser visíveis as linhas que eram visíveis na amostra Copper. As partículas aparentam ter formado agregados com aspeto pontiagudo, sendo que existem agregados maiores e menores dispersos homogeneamente na amostra.

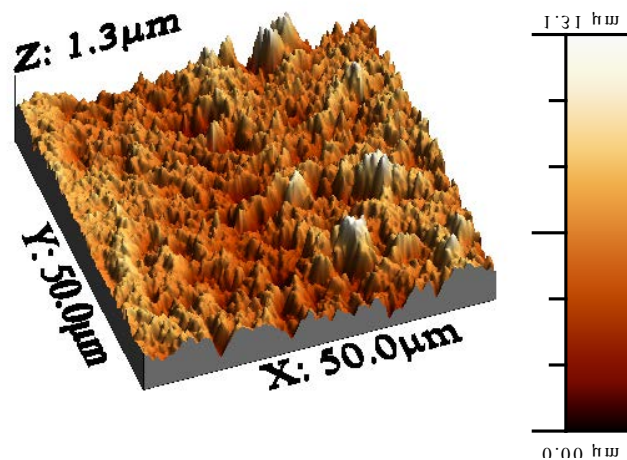


Figura 37: Topografia 3D por AFM da amostra SSM102, com uma rugosidade RMS de 22,3nm

Na Figura 38 é possível verificar que o perfil de rugosidade da amostra SSM102 aumentou consideravelmente comparado com a amostra SSM, sendo que a rugosidade RMS tomou o valor de 177nm e a altura média de 569,8nm. Os picos do perfil de rugosidade são bastante bem definidos e é possível identificar uma tendência de formação de aglomerados com um tamanho de aproximadamente 400-500nm distanciados de 5-7 μm

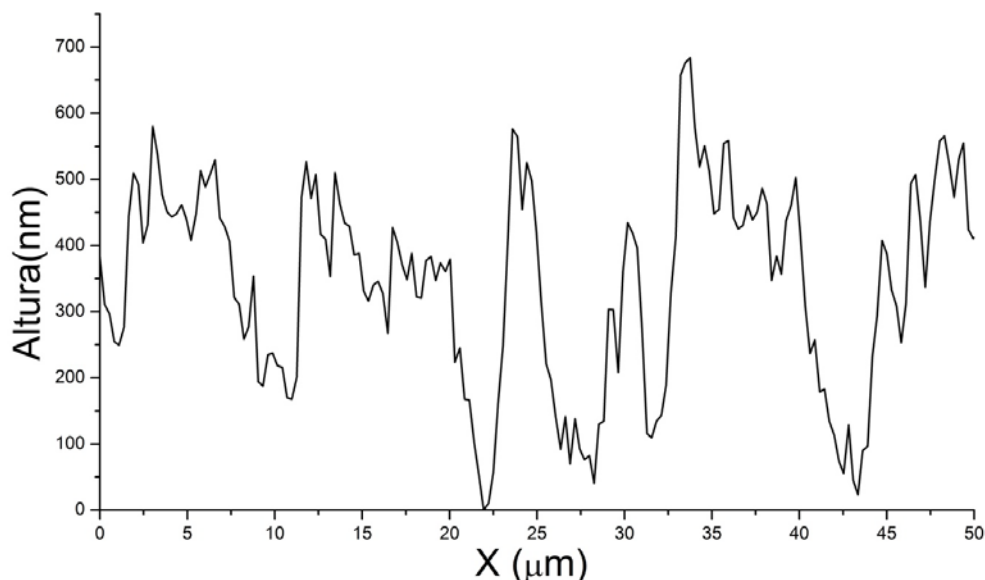


Figura 38: Perfil de rugosidade da amostra SSM102, com uma rugosidade RMS de 177,0nm

3.5. SSM107

Na Figura 39 está representada a topografia 3D da amostra com 1% e peso de partículas de SiO₂-A, como visto anteriormente na Figura 28 b) o revestimento aparenta estar homogeneamente disperso na superfície do substrato. Este efeito pode estar relacionado com a boa dispersão dos aglomerados de SiO₂ na solução de revestimento quebrando as ligações entre os agregados de SiO₂, descrita em [34]. Seguidamente, durante o revestimento do substrato, pode dar origem a uma aglomeração dos agregados de forma ordenada criando um revestimento mais espesso com os aglomerados dispersos homogeneamente na superfície.

Na Figura 40 é possível ver o perfil de rugosidade da amostra SSM107, é possível identificar uma grande quantidade de picos com uma altura de aproximadamente 200nm e com largura entre 2-3nm, sendo possível identificar alguns picos com dimensões superiores que correspondem às zonas com aglomerados maiores.

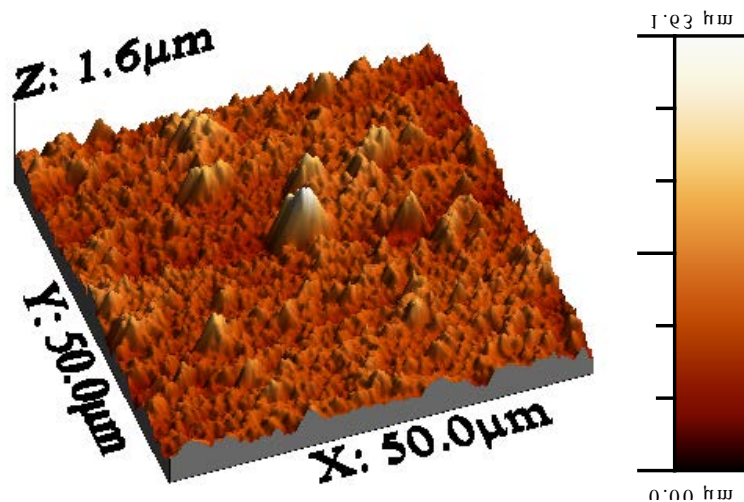


Figura 39: Topografia 3D por AFM da amostra SSM107

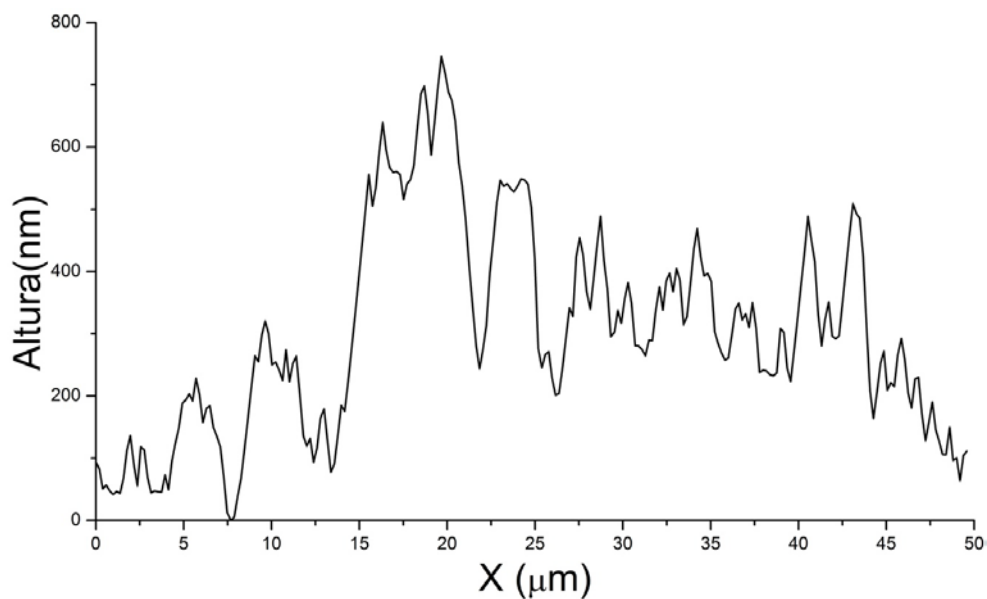


Figura 40: Perfil de rugosidade da amostra SSM107, com uma rugosidade RMS de 142,1nm

3.6. SSM302

Para a amostra com SSM302 é possível visualizar na Figura 41 que o aumento da quantidade de partículas no revestimento promoveu a formação de aglomerados de maior dimensão. Com a presença destes aglomerados aumentou a diferença de alturas na amostra consideravelmente para valores de altura média de 556,8nm. A rugosidade RMS aumentou um pouco relativamente à amostra SSM102, tomando o valor de 181,9nm.

No perfil de rugosidade da amostra SSM302, presente na Figura 42, é possível identificar a formação de aglomerados com uma altura entre 500-700nm e largura de cerca de 10 μ m espaçados entre si por uma distância de cerca de 5 μ m. Este perfil reflete o que se tinha verificado na topografia 3D.

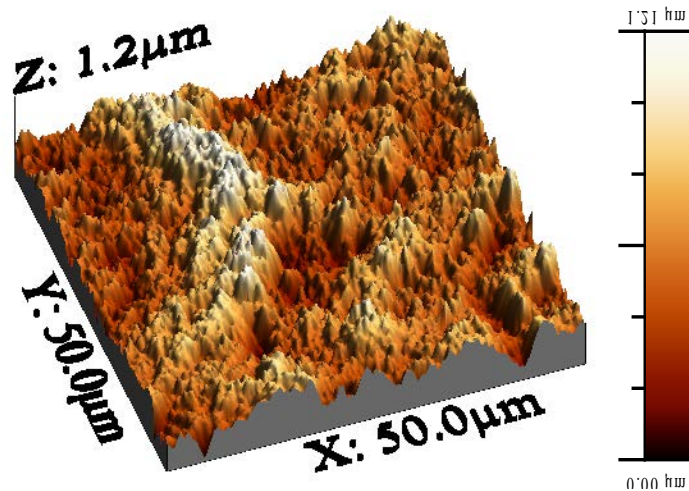


Figura 41: Topografia 3D por AFM da amostra SSM302

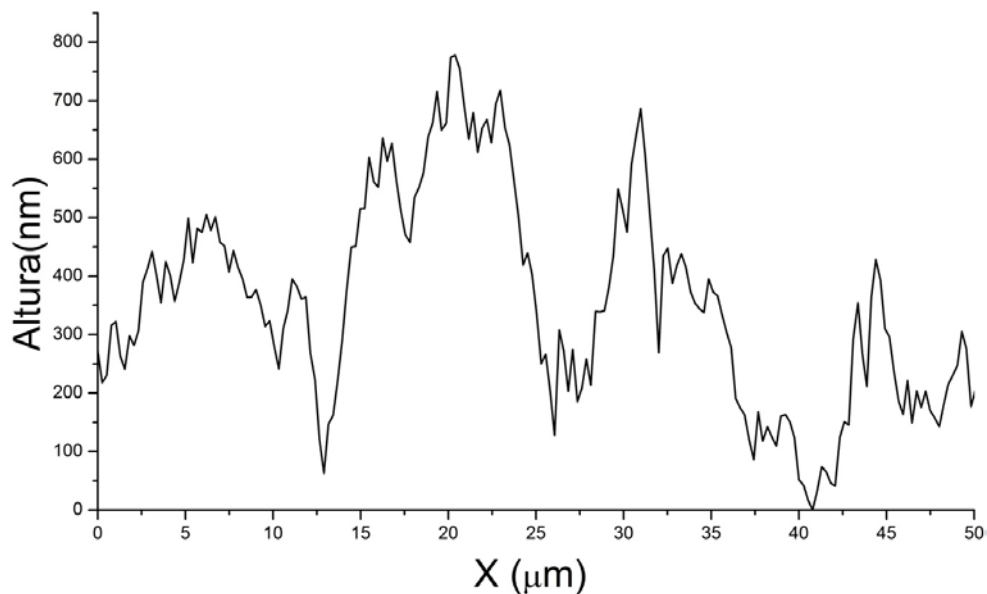


Figura 42: Perfil de rugosidade da amostra SSM302, com uma rugosidade RMS de 181,9nm

3.7. SSM307

Na Figura 43 está representada a topografia 3D da amostra SSM107, sendo possível verificar que, tal como na amostra SSM302, existe uma tendência para a formação de

zonas na amostra com uma maior elevação devido à maior concentração de aglomerados de SiO_2 nessas zonas. No entanto é perceptível uma maior suavidade da amostra, que se pode dever novamente às partículas utilizadas como visto na amostra SSM107. No perfil de rugosidade presente na Figura 44 é visível essa suavização dos picos, com a tendência da altura dos picos a aumentar, mas a rugosidade nos picos a diminuir. É também possível verificar que a distribuição alternada da altura dos picos tendo alguns uma altura entre 600-800nm e outros com 200-300nm com uma base de cerca de 10-15nm.

A amostra SSM307 foi a amostra analisada com maiores valores de rugosidade RMS, 214,9nm, e altura média de 849,7nm.

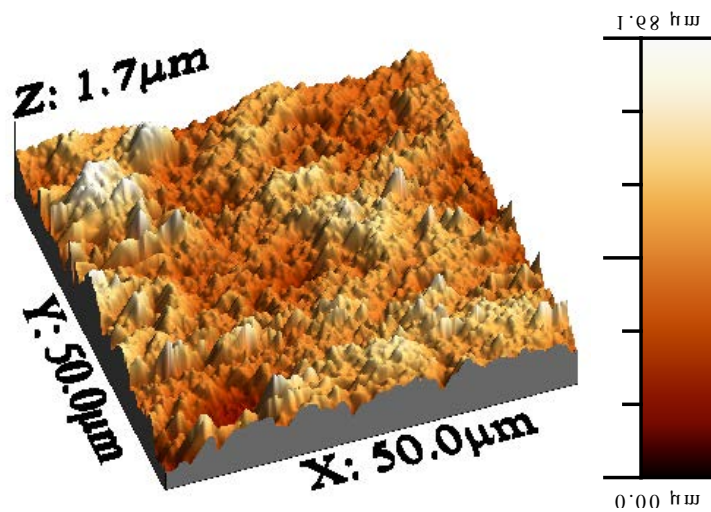


Figura 43: Topografia 3D por AFM da amostra SSM307, com uma rugosidade RMS de 22,3nm

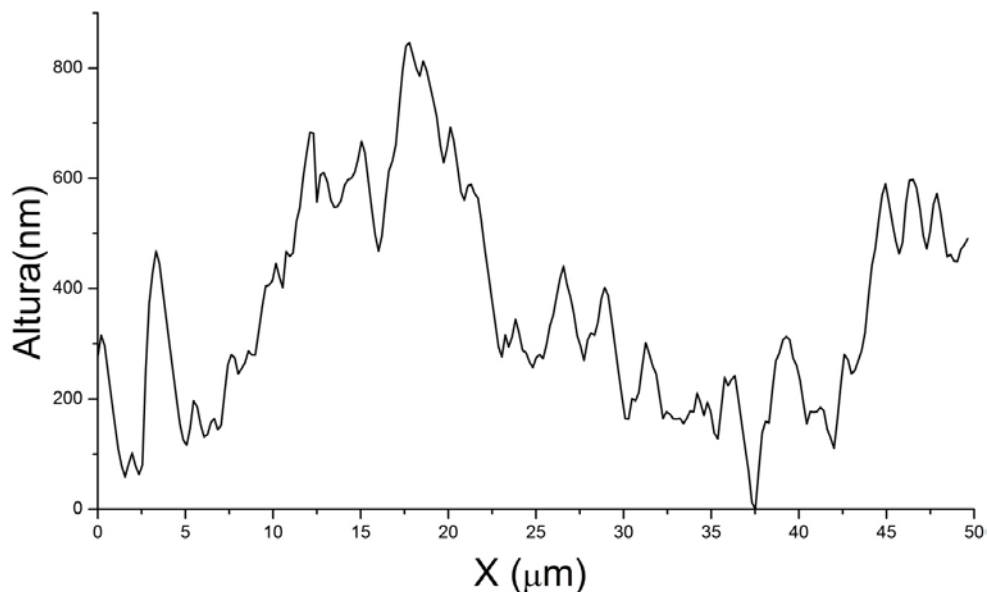


Figura 44: Perfil de rugosidade da amostra SSM307, com uma rugosidade RMS de 214,9nm

3.8. Rugosidade RMS

Os valores da rugosidade RMS obtidos através do Software WSxM são representativos da rugosidade superficial das amostras, no gráfico da Figura 45 estão representados os resultados da rugosidade RMS e altura média dos picos das amostras.

Como já visto na discussão de resultados AFM, apresentava uma rugosidade idêntica ao substrato de cobre, no entanto a altura média das amostras varia consideravelmente, podendo estar relacionado com a zona da amostra analisada, a zona da análise da amostra SSM pode conter irregularidades maiores. A amostra SGTi mostrou claramente ser a amostra com menor rugosidade superficial, algo que se reflete no resultados de rugosidade RMS tomando o valor de 22,3nm.

As amostras com partículas de sílica adicionadas ao revestimento comercial apresentaram um aumento da rugosidade RMS à medida que se aumentava a quantidade de partículas, sendo que para todas as amostras representadas na Figura 45 .

Para as amostras com partículas de SiO₂-A, a com 1% em peso,SSM107, apresentou uma rugosidade RMS de 142,1nm. Já amostra com 3% em peso se SiO₂-A a rugosidade RMS tomou o valor de 214,9nm, sendo a amostra com maior rugosidade superficial, é de notar que a altura média dos picos da amostra tomou o valor mais elevado o que pode representar uma amostra com picos bastante grandes mesmo que dispersos.

As amostras com partículas de SiO₂-B apresentaram valores de rugosidade RMS e de altura média idênticos, mas como visto nas Figura 37 e Figura 41 a topografia das amostras diferem entre si.

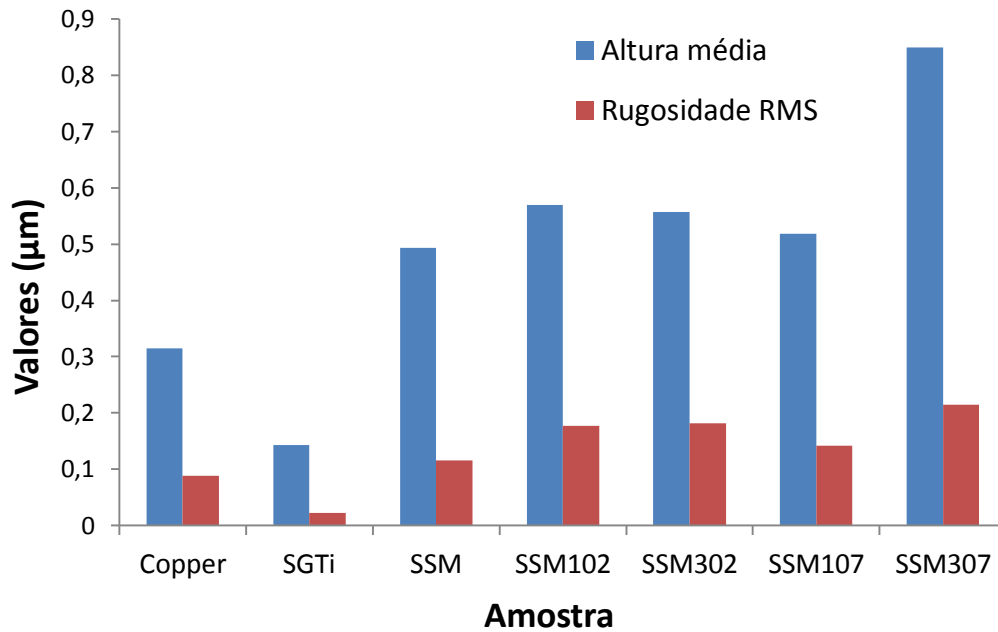


Figura 45: Gráfico dos resultados da altura média dos picos das amostras e rugosidade RMS, obtidos pelo software WSxM[37]

3.9. Análise final resultados AFM

Com os resultados AFM foi possível verificar que a tendência referida nos resultados MEV se pode confirmar. Sendo visível que o substrato de cobre, amostra Copper, e o revestimento SSM obtiveram uma topografia idêntica, revelando que este revestimento pode ter uma espessura baixa. A amostra com sol-gel, SGTi, mostrou ser a amostra com o perfil de rugosidade mais baixo, demonstrando um revestimento bastante uniforme e sem defeitos.

Para as amostras com adição de sílica foi possível verificar uma alteração na topografia, sendo que para as amostras com 1% em peso de SiO_2 a topografia das amostras ainda reflete um pouco a topografia do substrato, mas para a amostra com partículas maiores, SiO2-B, a rugosidade é superior.

Nas amostras com 3% em peso de SiO_2 é possível verificar, que para esta quantidade de sílica, deixa de ser visível a topografia do substrato de cobre, sendo a topografia da amostra controlada pelo revestimento, como se pode verificar através das fronteiras de aglomerados presentes nas amostras SSM302 e SSM307. No entanto com o aumento da quantidade de partículas de sílica no revestimento, é visível que os perfis de rugosidade destas amostras apresentam picos com maior espessura provenientes dos maiores aglomerados de partículas.

4. Ângulo de contacto com água (WCA)

A análise do ângulo de contacto com água das amostras foi realizada para avaliar a molhabilidade das amostras, determinando que amostras atingiram a super-hidrofobicidade, relacionando com a topografia e com a sua morfologia.

Para cada amostra foram obtidas cinco imagens do WCA, sendo posteriormente calculado o WCA através do método Laplace-Young, seguidamente a média do WCA foi registada na Tabela 6. Para cada amostra foi escolhida uma imagem representativa do WCA, presentes nas Figura 46, Figura 47 e Figura 48.

Tabela 6: Resultados do WCA em função da quantidade de SiO₂

Amostra	%wt SiO ₂	Média WCA (°)	Desvio Padrão WCA (±)
Copper	0	98,48	1,73
SGTi	0	101,73	0,48
SSM	0	115,39	1,65
SSM052	0,5	156,29	6,45
SSM102	1,0	172,03	4,10
SSM202	2,0	167,92	4,30
SSM302	3,0	163,79	1,67
SSM402	4,0	147,50	3,10
SSM057	0,5	134,01	6,56
SSM107	1,0	165,87	1,98
SSM207	2,0	158,57	3,32
SSM307	3,0	141,02	2,19
SSM407	4,0	56,65	6,95

Para o substrato de cobre, amostra Copper, podemos visualizar na Figura 46 a) que o ângulo de contacto aparenta ser hidrofóbico, o que se pode comprovar com um valor de WCA de 98.48°, valor idêntico com o relatado em [46]. Este valor está relacionado com a molhabilidade característica do cobre, no entanto esta molhabilidade pode ser afetada pelos processos de corrosão, promovendo a formação de uma superfície com uma molhabilidade superior.

A amostra SGTi, presente na Figura 46 b), apresenta também um valor de ângulo de contacto hidrófobo, este bastante estável em todo o revestimento como se pode verificar pelo baixo valor do desvio padrão, $101,73^{\circ} \pm 0,48$. Como visto nos resultados AFM da amostra SGTi a rugosidade da amostra é baixa, sendo esperado que hidrofobicidade seja promovida principalmente pela química da superfície da amostra.

Na Figura 46 c) é possível ver a imagem de WCA da amostra SSM, esta toma um valor de WCA médio de $115,39^{\circ}$, sendo a amostra sem partículas de SiO_2 com menor molhabilidade. Esta hidrofobicidade pode estar relacionada com a química da superfície do revestimento e com a própria rugosidade superficial identificada nos resultados AFM da amostra SSM.

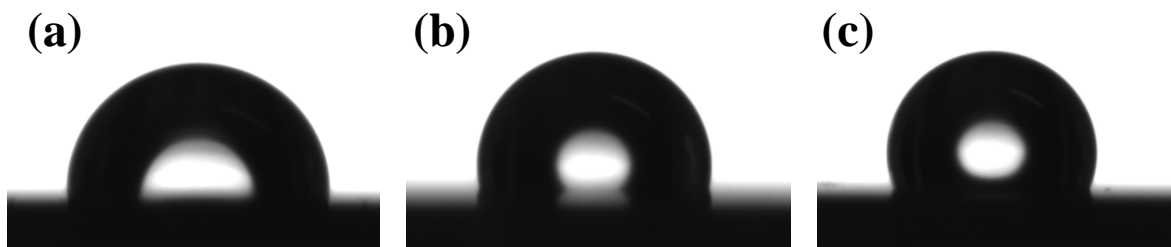


Figura 46: Imagem do ângulo de contacto com água das amostras a) Copper, b) SGTi e c) SSM

As imagens do WCA das amostras com adição de SiO_2 no revestimento estão representadas na Figura 47 e Figura 48, correspondendo à adição de partículas $\text{SiO}_2\text{-B}$ e $\text{SiO}_2\text{-A}$ respetivamente. Uma primeira análise é possível identificar que para as amostras do revestimento SSM com partículas $\text{SiO}_2\text{-B}$ o WCA foi superior à amostra SSM para concentrações até 4% em peso de SiO_2 , já para as amostras com partículas $\text{SiO}_2\text{-A}$ o WCA apenas foi superior para as amostra até 3% em peso de SiO_2 .

O gráfico presente na Figura 49 relaciona a influência da adição de partículas de SiO_2 no revestimento SSM. É possível verificar que a adição das partículas de SiO_2 aumenta em geral o WCA, comparado com a amostra de referência, no entanto para a amostra com 4% em peso de partículas $\text{SiO}_2\text{-A}$ o WCA diminuiu drasticamente para o valor de $56,65^{\circ}$.

Para os dois tipos de partículas as amostras com 1% em peso de SiO_2 foram as amostras com um WCA superior. As amostras com partículas $\text{SiO}_2\text{-B}$ obtiveram para todas as concentrações de SiO_2 valores de WCA superiores às amostras com partículas $\text{SiO}_2\text{-A}$, mantendo um patamar de super-hidrofobicidade ($\text{WCA} > 150^{\circ}$) até à amostra com 3% de $\text{SiO}_2\text{-B}$. Em ambos os casos as amostras com 4% demonstraram um valor excessivo de partículas, refletindo-se no menor WCA de cada composição.

A imagem da amostra SSM052, representada na Figura 47 a), demonstra um aumento do WCA, de $115,39^\circ$ para $156,29^\circ$ comparado com a amostra SSM, passando a superfície do revestimento de hidrofóbica para super-hidrofóbica com 0.5% peso de SiO₂-B. Este comportamento pode dever-se à química de superfície do revestimento aliado à rugosidade concedida pelas partículas de SiO₂, na Figura 25 era possível visualizar uma microestrutura com agregados de sílica dispersos pelo substrato da amostra SSM052, que aparentam ter um rugosidade intermédia entre a amostra SSM e SSM102, sendo de esperar que o valor do WCA fosse um valor intermédio entre estas duas amostras.

A amostra SSM102 apresentou o melhor resultado de WCA, com um valor de $172,03^\circ \pm 4,10$, sendo atingida o menor resultado de molhabilidade com esta amostra.

É de ter em conta a micrografia MEV, presente na Figura 27, a topografia 3D e o perfil de rugosidade por AFM presentes na Figura 38 e Figura 38, a rugosidade RMS de 177,0nm e a altura média de 569,8nm. A combinação destes resultados permite concluir que a alteração da topografia da amostra com adição de 1% em peso de partículas de SiO₂-B combinada com a energia de superfície do revestimento SSM atingiu condições ótimas para a promoção da super-hidrofobicidade.

As amostras SSM202 e SSM302 tiveram um comportamento idêntico a nível de WCA, como se pode verificar na Figura 47 c) e d) e no gráfico da Figura 49. No entanto amostra SSM202 teve um WCA ligeiramente superior ao da amostra SSM302, o que pode estar relacionado com uma topografia com mais agregados do que a amostra SSM102, mas menos do que a SSM302, obtendo-se um valor intermédio entre a amostra SSM102 e SSM302.

Para a amostra SSM402, é possível verificar na Figura 47 e), que para 4% em peso de SiO₂-B no revestimento começa a haver degradação do WCA, talvez devido à topografia da amostra ou ao excesso de partículas de sílica comparado com a quantidade de revestimento em solução, como identificado na cor mais branca do revestimento SSM402 da Figura 22.

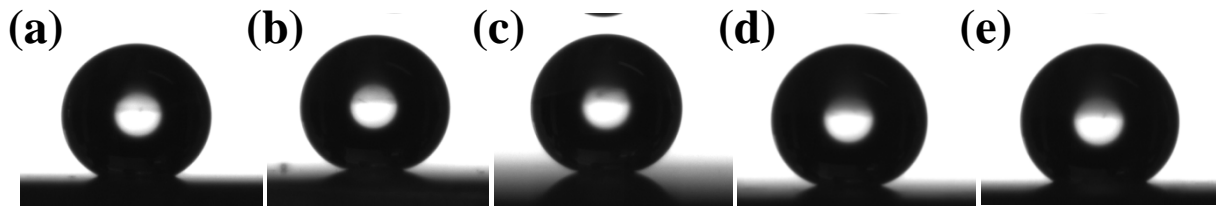


Figura 47: Imagem do ângulo de contacto com água das amostras a) SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302 e e) SSM402

As amostras com SiO₂-A representadas na Figura 48, apresentaram um WCA inferior às amostras com SiO₂-A, apenas as amostras SSM107 e SSM207 obtiveram um WCA Super-hidrofóbico.

A amostra SSM057, representada na Figura 48 a), apresentou um WCA de 134,01° havendo um aumento comparado com a amostra SSM, mas sem atingir a SH. Este resultado pode ter a ver um aumento da rugosidade da amostra, como se pode ver na Figura 26 a) as partículas de SiO₂-A aparentam estar bem dispersas no revestimento, tendo um aspeto quase transparente mas podendo conferir alguma rugosidade adicional. Comparando com a amostra SSM052 é possível identificar um revestimento mais uniforme, com menos rugosidade resultando num WCA inferior.

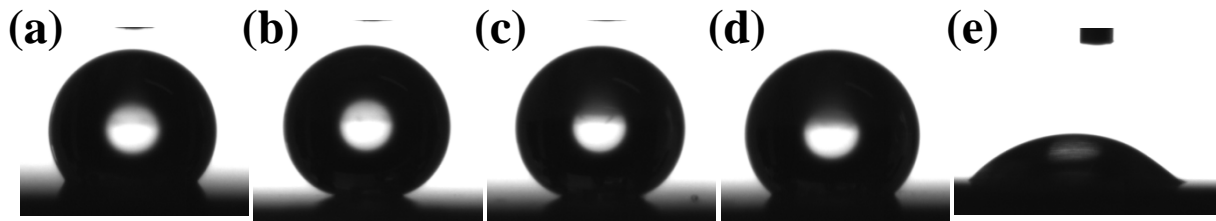


Figura 48: Imagem do ângulo de contacto com água das amostras a) SSM057, b) SSM107, c) SSM207, d) SSM307 e e) SSM407

Na Figura 48 b) e Figura 48 c), estão representadas as imagens de WCA das amostras SSM107 e SSM207, as únicas amostras SH com partículas de SiO₂-A. Para a amostra SSM107 pode-se visualizar na Figura 40 um perfil de rugosidade com picos bem definidos, este tipo de topografia aliada à energia de superfície do revestimento SSM pode promover esta SH. Já a amostra SSM207, deve seguir uma tendência algo idêntica à amostra SSM202, tendo propriedades intermédias entre a amostra SSM107 e a amostra SSM307.

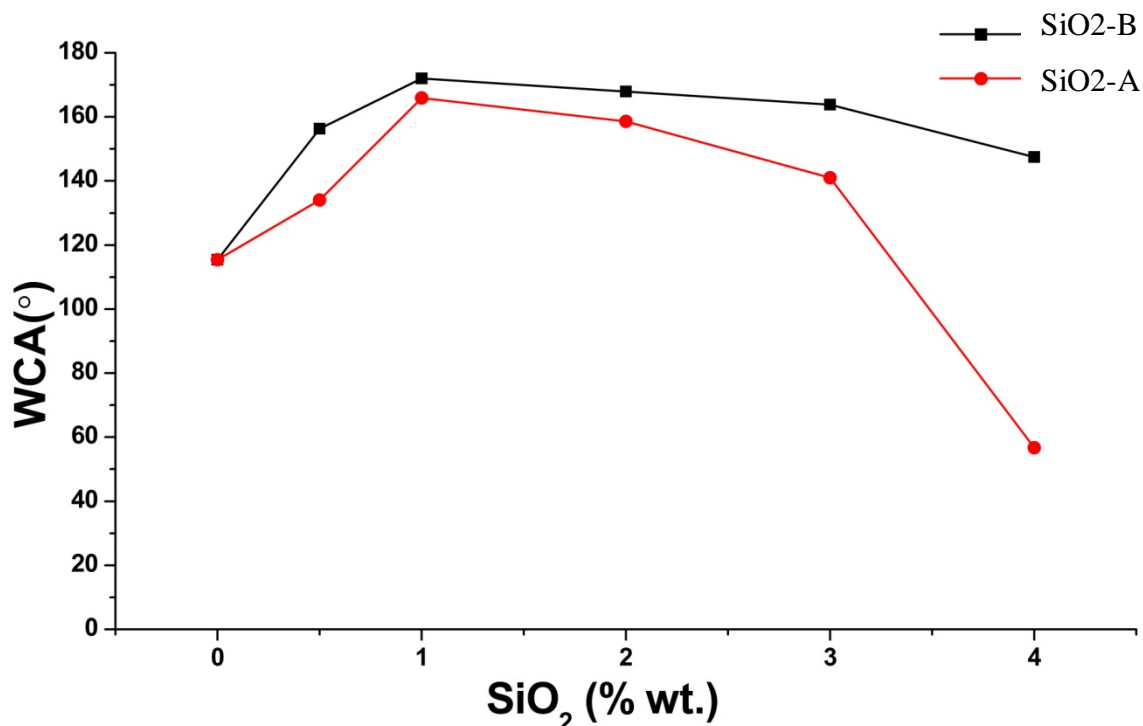


Figura 49: Influência da quantidade de partículas de SiO₂-B e SiO₂-A no revestimento SSM.

Com os resultados de ângulo de contacto com água realizado a todas as amostras foi possível relacionar a influência da topografia e morfologia das amostras neste resultado. Para a amostra Copper, foi possível verificar uma topografia idêntica á da amostra SSM, no entanto com aplicação do revestimento comercial o ângulo de contacto aumentou cerca de 20°. Posteriormente foi possível verificar que a alteração da topografia da amostra com a adição de partículas fez aumentar o ângulo de contacto das amostras até 1% em peso de SiO₂-A e SiO₂-B, diminuindo a partir desse valor. Este resultado permite concluir que a adição de 1% em peso de partículas SiO₂-B ao revestimento comercial, amostra SSM102, conferiu uma morfologia e a topografia ideal para promover uma baixa molhabilidade.

4.1. Teste de imersão em água

De forma a avaliar a degradação do WCA dos revestimentos quando imergidos em água, foi realizado um teste que consistiu na imersão de todas as amostras em água durante 14 dias, sendo avaliado o WCA de todas as amostras antes da imersão, no 1º, 3º, 7º e 14º dia. Para as amostras sem partículas de SiO_2 é possível verificar no gráfico da Figura 51 que a amostra Copper tem uma diminuição do WCA até ao terceiro dia, e a partir daí começa a aumentar gradualmente. Este efeito pode ter origem na degradação da superfície do cobre até ao terceiro dia e posteriormente a camada de óxido formada ter uma molhabilidade inferior.

A imagem da amostra antes da imersão está presente na Figura 22 a), sendo possível identificar na amostra da Figura 50 a) uma tonalidade mais escura na amostra característica da degradação do revestimento e formação de uma camada de óxido.

Para a amostra SGTi é possível verificar que existe uma pequena degradação do WCA de 2.64° até ao terceiro dia e a partir daí a amostra mante-se bastante estável. Como se pode ver na Figura 50 b) o revestimento não apresenta qualquer tipo de degradação ao longo de 14 dias comparando com a Figura 22 b).

A amostra SSM, ao contrário do esperado, foi a amostra que teve piores resultados no que diz respeito a degradação do revestimento em imersão. Esta amostra mostrou-se estável até ao terceiro dia, mas com alguns sinais de degradação visual do revestimento. Após o terceiro dia o revestimento degradou-se consideravelmente até ao sétimo dia, passando de 114.41° de WCA para 70.52° mantendo-se próximo desse valor até aos 14 dias e apresentando o aspeto visual presente na Figura 50 c).



Figura 50: Amostras a) Copper, B) SGTi e c) SSM após 14 dias de imersão em água

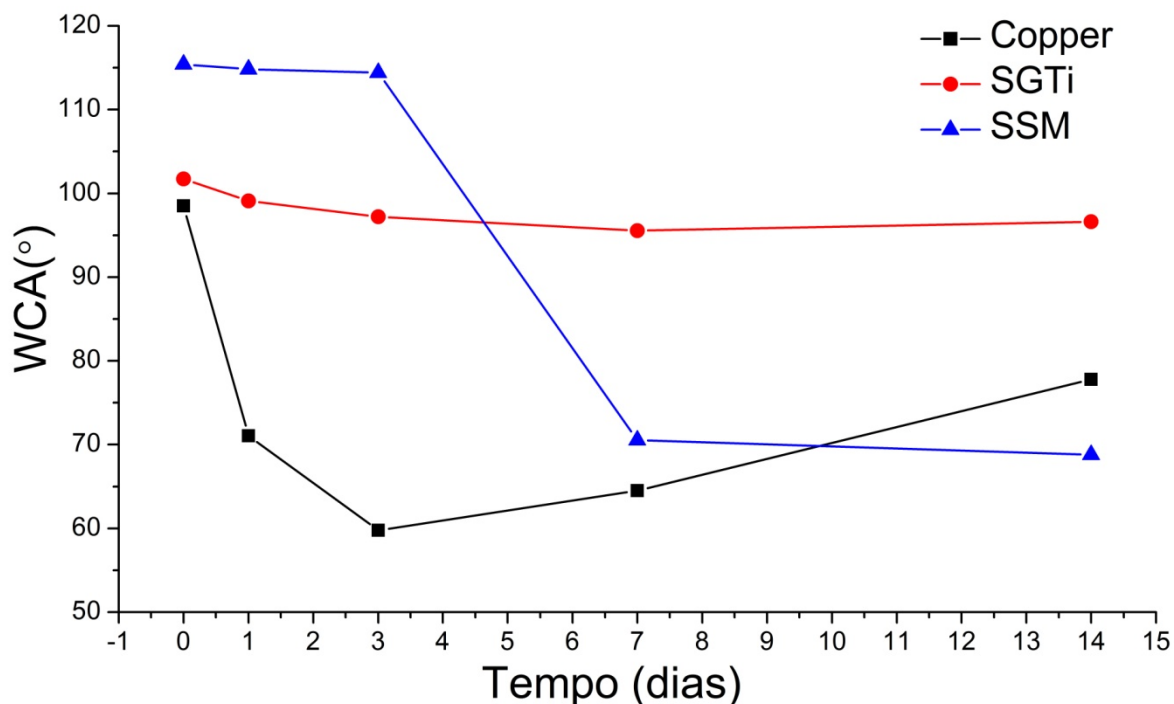


Figura 51: Teste de imersão das amostras Copper, SGTi e SSM em água durante 14 dias

Para as amostras com partículas de SiO₂-B é possível verificar numa primeira análise ao gráfico presente na Figura 52 que a estabilidade das amostras com partículas é superior à amostra SSM durante o período de imersão em água.

A amostra SSM102 mostrou ser a amostra com o maior WCA até ao terceiro dia, dia no qual as amostras SSM102, SSM202 e SSM302 obtiveram valores de WCA bastante semelhantes, 162,04°, 161,29° e 158,95° respetivamente. As amostras SSM102 e SSM202 tiveram um decréscimo do valor de WCA para cerca de 154-155° ao sétimo dia de imersão e decrescendo cerca de dois graus até ao último dia. Sendo que a degradação das duas amostras teve um comportamento idêntico, como se pode ver na Figura 53 b) e c).

A amostra SSM302 teve uma variação do WCA de cerca de 3-4° do terceiro até ao décimo quarto dia, sendo a amostra com partículas que se mostrou mais estável e com menos degradação como se pode verificar na Figura 52 e Figura 53 d).

A amostra SSM052 apresentou um resultado de WCA super-hidrofóbico antes da imersão em água, com um valor de 156,29°. Após um dia de imersão o revestimento já apresentava alguns pontos de degradação, que podem corresponder às zonas sem partículas vista na Figura 25. Estas zonas que poderão ter apenas revestimento SSM, tendo o revestimento SSM052 uma degradação local idêntica à amostra SSM, como se pode visualizar na Figura 53 a).

Até ao sétimo dia a amostra SSM052 sofreu uma degradação lenta, atingindo o valor de WCA de $143,10^\circ$, este valor alterou-se para $127,76^\circ$ até ao décimo quarto dia, sendo que esta degradação possa ter tido um atraso relativamente à amostra SSM devido à presença de zonas com partículas de SiO_2 .

A amostra SSM402 teve uma degradação superior às restantes amostras nos três primeiros dias, passando de um WCA de $147,50^\circ$ para $128,87^\circ$. Até ao décimo quarto dia a amostra degradou-se pouco, como é possível verificar no gráfico da Figura 52. No entanto é possível verificar na Figura 53 e) que o revestimento se degradou numa zona preferencial no meio da amostra, podendo este defeito ter origem no pré-tratamento efetuado ao substrato de cobre.

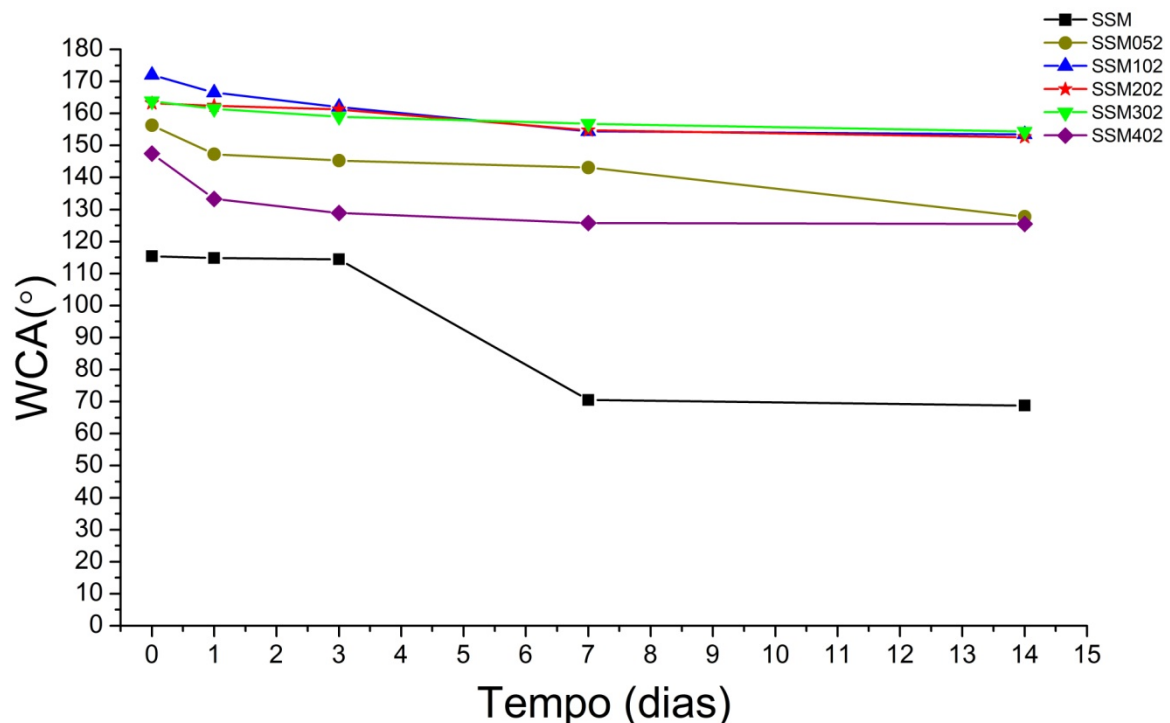


Figura 52: Teste de imersão em água das amostras SSM com adição de partículas $\text{SiO}_2\text{-B}$ durante 14 dias

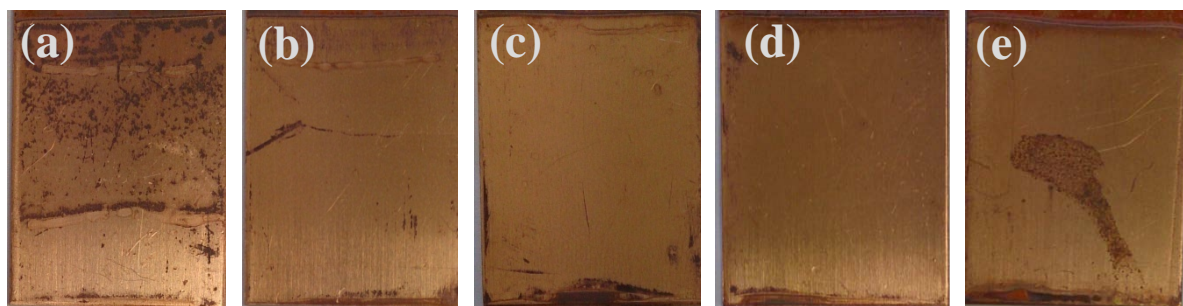


Figura 53: Amostras a) SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302, e) SSM402 após 14 dias de imersão em água

Os resultados WCA durante a imersão em água para as amostras com partículas de SiO₂-A estão representados no gráfico da Figura 54, é possível verificar que no geral as amostras têm um comportamento inferior relativamente às amostras com partículas SiO₂-B, uma tendência que já se tinha verificado na Figura 49 para os resultados iniciais.

A amostra SSM057 começou o teste de imersão com um WCA hidrofóbico de 134,01°, decrescendo para 122,81° ao final de três dias e para 111,23° ao final de catorze dias. Este comportamento pode ter a ver com os resultados vistos na Figura 26, onde se pode identificar uma dispersão de agregados uniformemente por todo o revestimento, mas devido à pequena quantidade de 0,5% peso de SiO₂-A, resultarem um revestimento com baixa espessura e uma topografia com um perfil de rugosidade inferior à amostra SSM107. No entanto a amostra obteve uma variação do WCA inferior à amostra SSM052, mostrando que a diferença de homogeneidade dos revestimentos vista na Figura 25 e Figura 26 pode ter contribuído para uma maior estabilidade da amostra SSM057 visível na imagem da Figura 55 b).

A amostra SSM107 e SSM207 tiveram um comportamento idêntico ao longo do período de imersão, embora tenham um desfasamento do WCA de cerca de 7-9° entre elas, tendo a amostra SSM107 o maior valor inicial de WCA com 165,87° e o final de 146,01°. A amostra SSM 107 manteve a sua SH até ao sétimo dia, passando apenas a hidrofóbica ao fim de catorze dias, já a amostra SSM207 apenas obteve valores de WCA superiores a 150° até ao primeiro dia, passando ao estado hidrofóbico a partir do terceiro dia como é possível verificar na Figura 54. Na Figura 55 b) é possível verificar uma zona defeituosa no revestimento SSM107, este defeito pode dever-se a uma variação não prevista nos parâmetros do processo de dip coating. Para a amostra SSM207 é possível verificar na Figura 55 c) que a degradação do revestimento foi mais homogênea, no entanto também é

visível um efeito na parte de cima da amostra idêntico à amostra SSM107, mas com menos nuance.

Na Figura 55 d) está representada a amostra SSM302, que aparenta ter sido a amostra que teve menos degradação visual das amostras com partículas SiO₂-A. Esta amostra teve um decréscimo do WCA de 141,02° para 111,43° ao final do primeiro dia de imersão, tomando um valor inferior à amostra SSM, o que pode significar a quantidade de revestimento em solução já não foi suficiente para revestir as partículas de SiO₂-A. O perfil de rugosidade da amostra SSM307 mostra picos bem definidos e com uma base larga, o que pode na primeira medição ter promovido uma hidrofobicidade elevada, mas com a imersão em água durante um dia estes picos facilitarem a adsorção de água pelas partículas não revestidas, diminuindo assim o WCA para o valor referido a cima, mas tornando-se um revestimento híbrido hidrofóbico-hidrofílico estável. O WCA degradou-se cerca de dez graus até aos catorze dias de imersão, mostrando alguma estabilidade como se pode ver na Figura 54.

A amostra SSM407 apresentou uma degradação bastante elevada como se pode ver na Figura 55 e), o que se pode dever à elevada quantidade de partículas, seguindo a lógica da amostra SSM307. A degradação apresentada pode ter sido promovida pela difusão de água até ao substrato de cobre através das partículas de SiO₂ hidrofílicas.

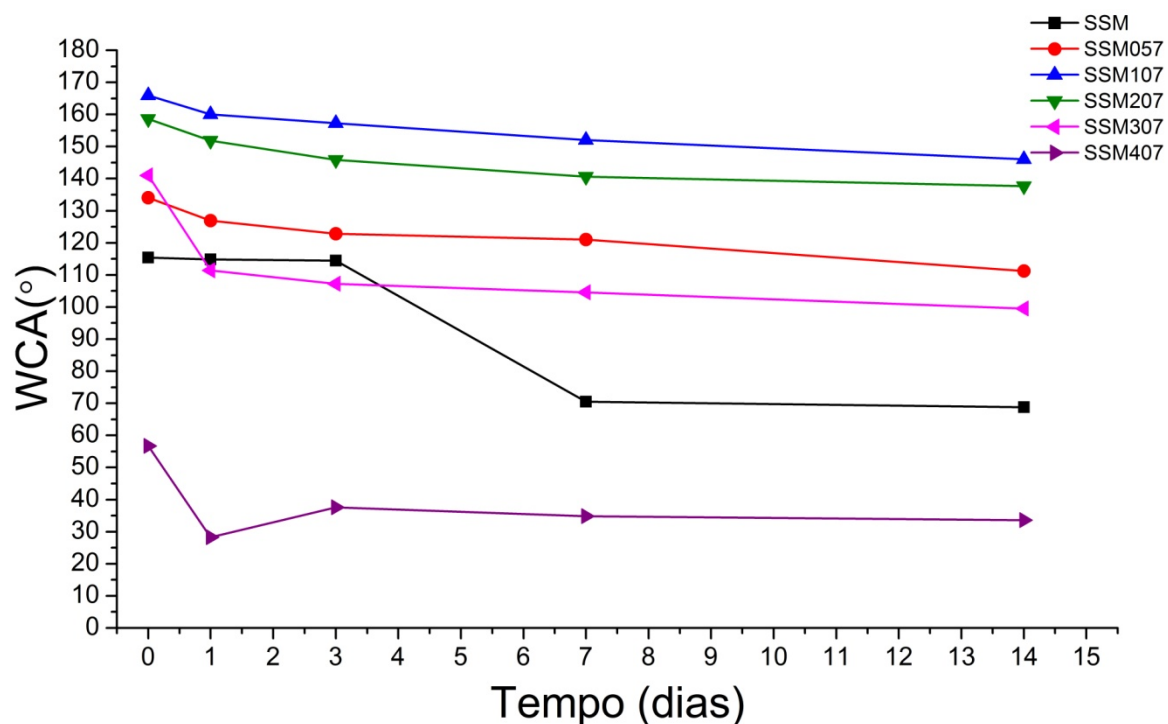


Figura 54: Teste de imersão em água das amostras SSM com adição de SiO₂-A

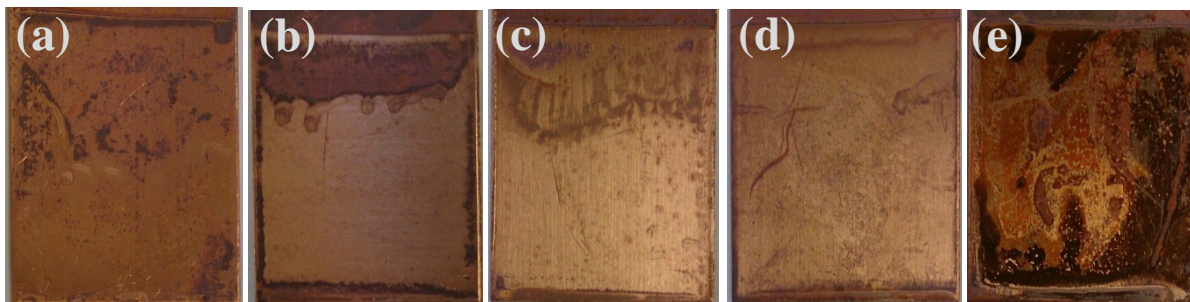


Figura 55: Amostras a) SSM057, b) SSM107, c) SSM207, d) SSM307, e) SSM407 após 14 dias de imersão em água

Com este teste foi possível verificar a degradação das amostras imergidas em água durante 14 dias, sendo de notar que a amostra que mostrou ter mais estabilidade foi a amostra SGTi, e a amostra que obteve piores resultados foi o revestimento comercial SSM, que apresentou uma elevada degradação a partir do terceiro dia. Todas as amostras com partículas de sílica apresentaram uma estabilidade razoável, com exceção da amostra SSM402 que sofreu uma elevada degradação logo no primeiro dia. Os resultados positivos das amostras com partículas podem estar relacionados com um a ligação das partículas através do revestimento SSM, formando um revestimento mais espesso e com melhores propriedades barreira, para além disso praticamente todos os revestimentos SH aparentavam estar num estado de Cassie-Baxter, pois possível ver uma película espelhada à superfície quando imergidos em água, podendo este efeito aumentar a durabilidade das amostras devido à baixa molhabilidade.

5. *Teste de deposição de “Calcário”*

Com este teste pretende-se relacionar a deposição de CaCO_3 com o WCA das amostras. O teste consistiu na deposição de uma solução com bicarbonato de cálcio sobre as amostras, que ao entrar em contacto com a amostra liberta dióxido de carbono para a atmosfera formando CaCO_3 .

Na Figura 56 a) é possível verificar que o substrato de cobre, amostra Copper, teve uma elevada deposição de CaCO_3 na sua superfície, sendo a terceira amostra com maior variação de peso devido à deposição de CaCO_3 , como é possível visualizar na Figura 59. Durante a deposição foi visível a formação de uma bolha de solução a cobrir toda a amostra, algo característico das superfícies hidrofóbicas, este efeito promoveu a deposição do CaCO_3 à superfície da amostra. Um efeito idêntico aconteceu nas amostras, SSM, SSM402, SSM307 e SSM407.

A amostra SSM com um WCA de $115,39^\circ$, presente na Figura 56 c), teve um aumento de peso de 130.4 miligramas após o teste de deposição. Comparativamente à amostra Copper houve uma diminuição da quantidade de CaCO_3 depositado, este resultado pode estar relacionado com o WCA inferior da amostra Copper, $98,48^\circ$, visto que a topografia das amostras eram semelhantes entre si.

O revestimento com Sol-gel Titânio, amostra SGTi, apresentou um WCA de $101,73^\circ$, esta amostra apresentou um valor baixo de deposição de CaCO_3 de cerca de 14,50mg. Este resultado pode dever-se à topografia plana da amostra, não facilitando a nucleação do CaCO_3 , no entanto é visível na Figura 56 b) que existem alguma partículas dispersas na superfície da amostra, que podem ter sido zonas onde foi possível a nucleação.

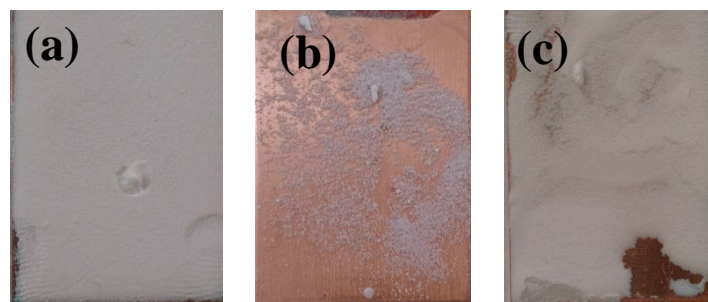


Figura 56: Amostras a) Copper, b) SGTi e c) SSM após teste de deposição e CaCO_3 .

As amostras com sílica no revestimento com maior deposição de CaCO_3 foram as amostras com 4% em peso de $\text{SiO}_2\text{-B}$ e as com 3% e 4% de peso de $\text{SiO}_2\text{-A}$, amostras SSM402, SSM307 e SSM407 respetivamente.

Para as amostras SSM402 e SSM307 os resultados apresentam uma diferença de cerca de 30mg, como se pode verificar na Figura 59, tendo a amostra com partículas de $\text{SiO}_2\text{-B}$ o melhor resultado, o que se pode dever ao facto das do tamanho das partículas utilizadas ser diferente, resultando numa topografia diferente como visto noutras amostras, ou simplesmente mais área sem revestimento a envolver partículas de sílica resultando em possíveis pontos de início de nucleação de CaCO_3 . A amostra SSM407, que tinha um WCA de $56,65^\circ$, foi a amostra que obteve um maior valor de deposição de carbonato de cálcio, sendo este resultado certamente proveniente do WCA hidrofílico e da quantidade de sílica não revestida à superfície. Com esta análise continua-se a verificar que uma molhabilidade mais baixa provoca menor deposição de carbonato de cálcio na superfície das amostras.

As amostras com 0,5% em peso de sílica, representadas na Figura 57 a) e Figura 58 a) apresentaram uma deposição centrada na zona onde a solução entrava em contacto com amostra, aparentando que o revestimento estava a ser danificado mecanicamente pela deposição da solução ou pela formação reação de formação do CaCO_3 . Para a amostra com partículas de $\text{SiO}_2\text{-B}$, SSM052, obteve-se um valor de 18,60mg de CaCO_3 depositado, valor inferior à amostra com partículas de $\text{SiO}_2\text{-A}$, esta com 60,7mg. Estes resultados continuam coerentes com o facto de um WCA superior promover uma adesão inferior de CaCO_3 .

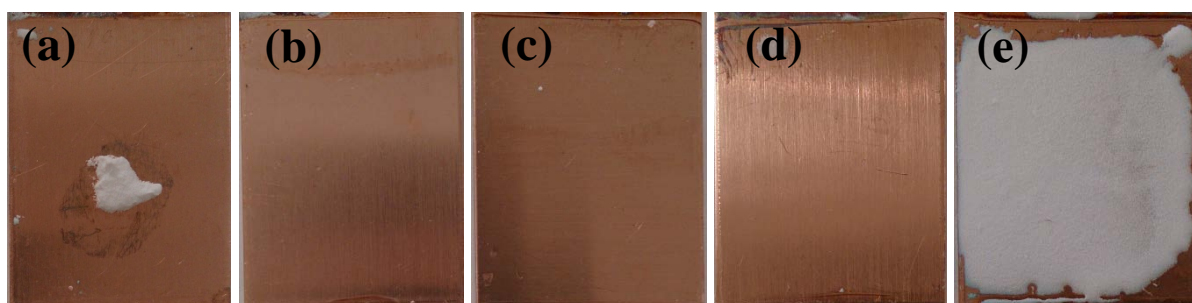


Figura 57: Amostras a) SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302, e) SSM402 após teste de deposição e CaCO_3 .

As amostras super-hidrofóbicas obtiveram valores de deposição de calcário praticamente nulos, sendo que apenas se depositou em alguns pontos onde o revestimento teria eventualmente algum defeito. É possível verificar estes defeitos para as amostras SSM102 e SSM302 no topo da Figura 57 b), d), para a amostra SSM202 em dois pontos isolados da Figura 57 c), e para a amostra SSM107 no topo da Figura 58 b).

Em todas as amostras referidas a solução tinha dificuldade em molhar a superfície, exceto nos pontos defeituosos referidos, dificultado a formação de CaCO_3 nas superfícies dos revestimentos.

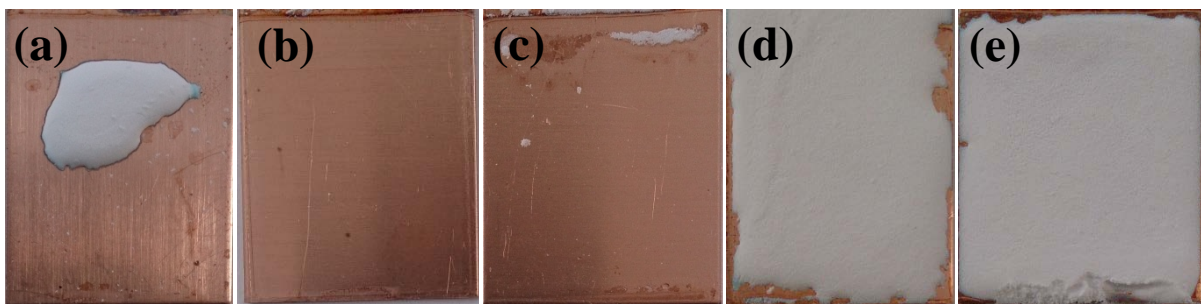


Figura 58: Amostras a) SSM057, b) SSM107, c) SSM207, d) SSM307, e) SSM407 após teste de deposição e CaCO_3 .

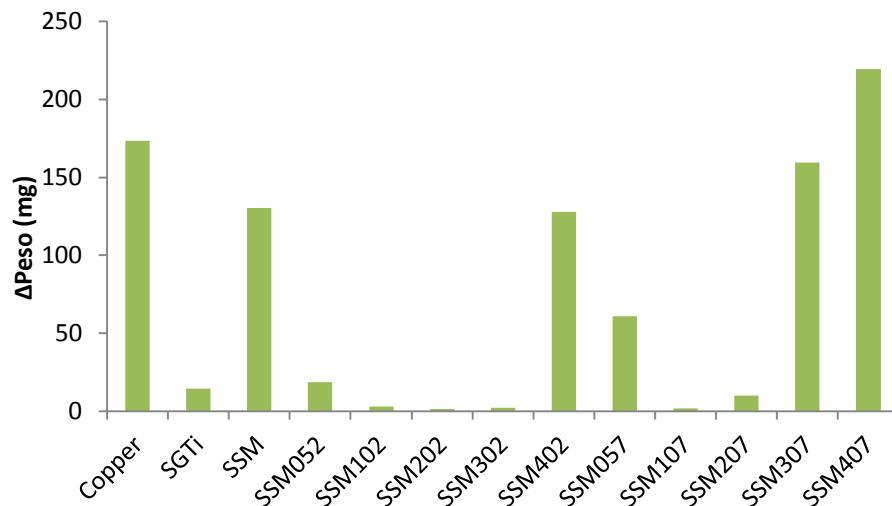


Figura 59: Variação do peso das amostras após o teste de deposição de Carbonato de cálcio.

Uma análise aos resultados de WCA presentes na Tabela 6 permite identificar uma relação entre o WCA e os resultados do teste de deposição de carbonato de cálcio presente na Figura 59, onde é possível verificar que as amostras com uma WCA super-hidrofóbico foram as amostras que obtiveram valores quase nulos de deposição CaCO_3 , sendo que as

amostras com molhabilidade superior obtiveram valores mais elevados de deposição. Este efeito pode dever-se ao facto das superfícies SH não serem molhadas pela solução, não permitindo a nucleação do CaCO_3 , sendo possível concluir que as superfícies super-hidrofóbicas produzidas poderão ter um efeito benéfico na prevenção contra a deposição e calcário. No entanto este efeito só pode ser promovido caso o revestimento não tenha defeitos que possam dar início à deposição e calcário.

6. Teste de formação de gelo

Um dos objetivos do presente trabalho é avaliar a formação e gelo em superfícies super-hidrofóbicas. Para se criar uma relação entre diferentes tipos de superfícies, todas as amostras produzidas foram analisadas, esta análise foi apenas qualitativa.

Na Figura 60, Figura 61 e Figura 62 estão representadas as imagens óticas de todas as amostras estudadas durante o teste de congelamento realizado numa camara climatizada a -10°C, as imagens foram obtidas no instante inicial, aos 20 minutos e aos quarenta minutos.

Para a amostra Copper, representada na Figura 60 a), é possível verificar que ao fim de 20 minutos a gotícula já se apresentava congelada, no entanto é visível que se formou uma camada de núcleos de cristais de gelo na superfície da amostra. Estes núcleos cresceram durante os vinte minutos seguintes, sendo visível aos 40 minutos que a superfície se encontra uniformemente coberta de cristais de gelo.

Na amostra SGTi, representada na Figura 60 b), é visível uma tendência idêntica à da amostra anterior estado a gotícula congelada, no entanto os núcleos de gelo formados na superfície ao final de 20 minutos aparentam estar formado em zonas preferenciais, havendo cristais maiores do que os da amostra Copper, mas distanciados entre si. Ao final de 40 minutos estes cristais cresceram na perpendicular com a superfície, formando cristais maiores com o mesmo distanciamento entre si.

No caso da amostra com o revestimento SSM, é possível verificar na Figura 60 c), que ao final de 20 minutos à temperatura de -10°C, é visível que a amostra tem menor formação de gelo à superfície comparado com as analisadas até aqui, sendo visível uma camada de núcleos de gelo com pequena dimensão e alguns pontos com cristais de gelo dispersos na superfície. Após os 40 minutos, é visível em certas zonas da superfície um crescimento de cristais de gelo, no entanto estes cristais de gelo estão presentes em menores quantidades do que a amostra SGTi.

O comportamento das amostras acima pode estar relacionado com os seus WCA e rugosidade superficial. As amostras Copper e SGTi têm valores de WCA iniciais idênticos, cerca de 100°. No entanto a sua rugosidade RMS difere, tendo a amostra SGTi um valor mais baixo, o que pode resultar em diferentes tipos de nucleação e crescimento de gelo. Já a amostra SSM apresenta um WCA de 115,39° e uma rugosidade idêntica à amostra

Copper, no entanto esta apresenta uma superfície com menor molhabilidade, o que aparentemente resultou numa menor formação de gelo à superfície.

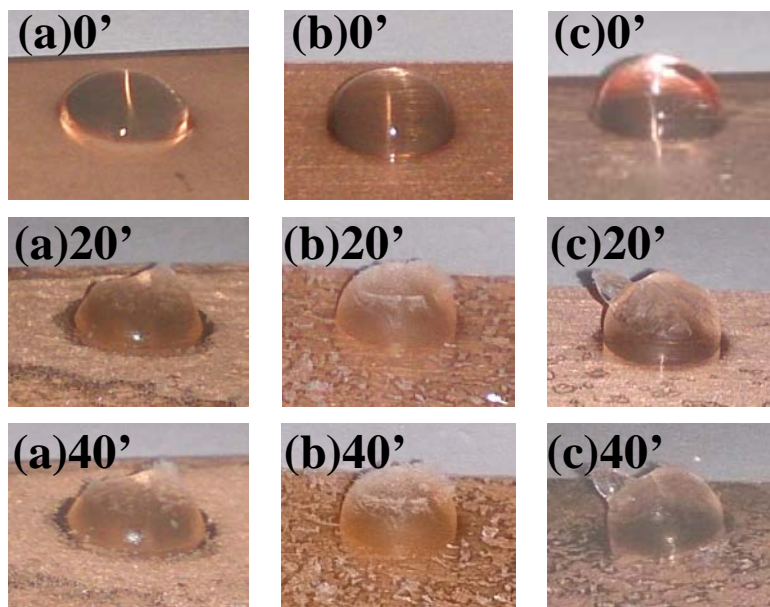


Figura 60: Imagens óticas das amostras a) Copper, b) SGTi, c) SSM tiradas aos 0, 20 e 40 minutos durante o teste de congelamento realizado à temperatura de -10°C

Para as amostras com partículas de sílica, à semelhança das anteriores, as gotículas de água colocadas à superfície encontravam-se congeladas ao fim de 20min na câmara climática à temperatura de -10°C . Como se pode ver nas imagens das Figura 61 e Figura 62, as superfícies que tinham WCA super-hidrofóbico, SSM052, SSM102, SSM202, SSM302 e SSM107 aparentam ser as superfícies com menor formação de gelo à superfície.

O resultado de formação e gelo à superfície foi consideravelmente bom par a amostra com 0.5% em peso de $\text{SiO}_2\text{-B}$, apresentando uma nucleação de pequenos cristãos distribuídos homogeneamente, como se pode ver na imagem da Figura 61 a) para 20min de teste. Houve um baixo crescimento dos cristais ao longo do tempo. Este resultado pode estar relacionado com a morfologia vista na Figura 25, onde se identifica zonas do revestimento sem partículas, podendo resultar localmente em pontos de nucleação de cristais de gelo.

A amostra SSM102 tem um WCA de $172,03^{\circ}$, sendo a amostra com melhor resultado de WCA, este valor refletiu-se também na amostra com menor formação de gelo à superfície, o que pode levar a querer que a molhabilidade das superfícies afeta a formação de gelo.

As amostras SSM202 e SSM107 tiveram um comportamento semelhante a nível de formação de gelo à superfície, como é possível ver na Figura 61 c) e Figura 62 b), um

resultado que volta a ser coincidente com um WCA elevado idêntico entre as duas amostras de 165°. Para a amostra SSM302 é visível na Figura 61 d) que houve uma maior nucleação de gelo na superfície, o que se pode dever à topografia da amostra com um perfil de rugosidade mais aberto, permitindo a acumulação de água e posterior nucleação de gelo. A amostra SSM207 embora apresente um ângulo de contacto com água SH, apresentou uma considerável formação de gelo à superfície visível na Figura 61 c), este resultado pode estar relacionado com uma morfologia da amostra com partículas de sílica à superfície que permitam, ou com uma topografia idêntica à da amostra SSM302.

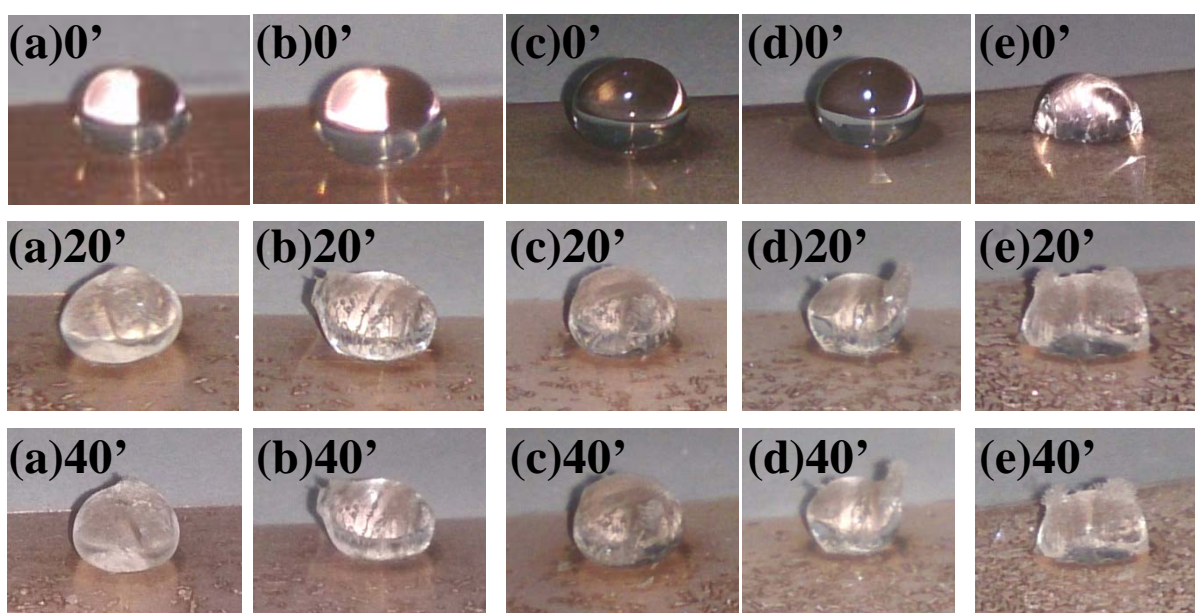


Figura 61: Imagens óticas das amostras a)SSM052, b) SSM102, c) SSM202, d) SSM302, e) SSM402 tiradas aos 0, 20 e 40 minutos durante o teste de congelamento realizado à temperatura de -10°C

Para as amostras com partículas de sílica com superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas é possível verificar nas imagens das Figura 61 e Figura 62 que a acumulação de gelo é superior às amostras super-hidrofóbicas.

No caso da amostra SSM402 que têm um WCA de 147,50°, estando no limite entre a hidrofobicidade e a super-hidrofobicidade, apresentou uma formação de gelo heterógena, algo idêntico ao que aconteceu com a amostra SGTi, sendo que o gelo formado à superfície está aglomerado em ilhas dispersas pelo revestimento, como se pode ver nas imagens para 20 e 40 minutos de teste da Figura 61 e). A elevada hidrofobicidade desta amostra pode fazer com que existam zonas na amostra que sejam propícias à nucleação e crescimento de

gelo e outras zonas não, fazendo que os cristais de gelo cresçam com uma orientação perpendicular à amostra em vez de paralelamente.

As amostras SSM057 e SSM307, representadas na Figura 62 a) e d) respetivamente, tiveram um comportamento durante o teste de formação de gelo, no entanto a segunda amostra teve uma acumulação de gelo superficial ligeiramente superior, o que pode estar relacionado com a topografia da amostra SSM307 ter um perfil com mais rugosidade tendo mais pontos para dar início à nucleação de gelo.

A amostra SSM407 que apresentou um ângulo de contacto hidrofílico de $56,65^\circ$, foi a amostra que apresentou maior formação e gelo quer aos 20 quer aos 40 minutos de teste. Na Figura 62 e) a amostra já apresentava aos 20 minutos um filme uniforme de cristais de gelo à superfície, estes cristais cresceram até aos 40 minutos, formando uma filme de cristais de gelo na superfície da amostra SSM407. Como já se tinha visto antes esta amostra apresentava uma elevada quantidade de partículas de sílica na superfície de pequenas dimensões, $0,007\mu\text{m}$, podendo facilitar a nucleação dos cristais de gelo.

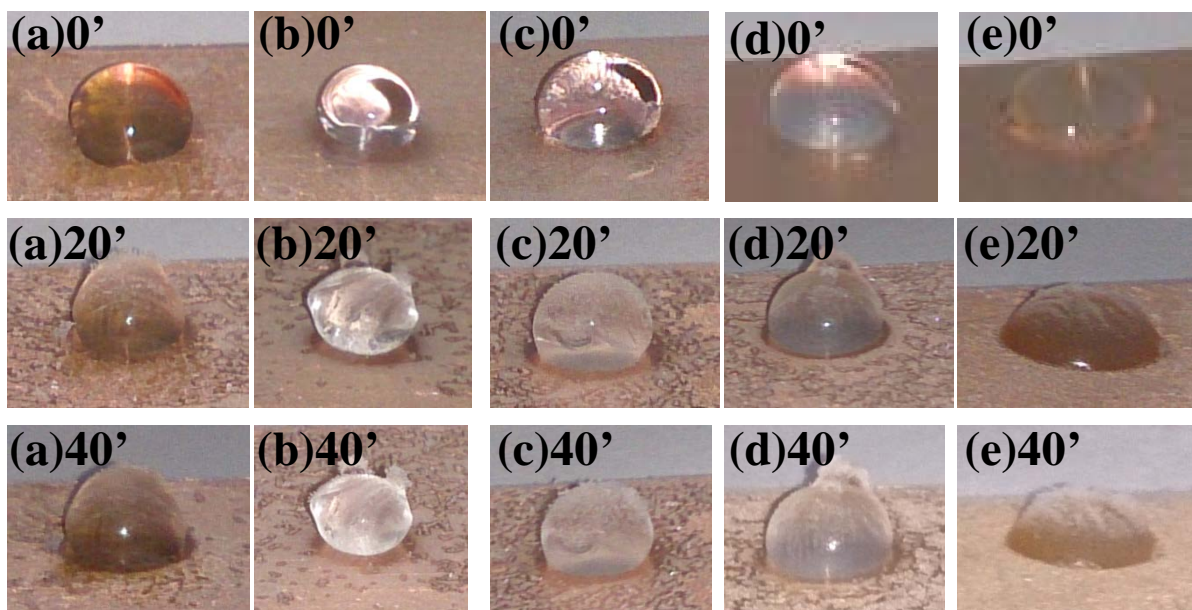


Figura 62: Imagens óticas das amostras a) SSM057, b) SSM107, c) SSM207, d) SSM307, e) SSM407 tiradas aos 0, 20 e 40 minutos durante o teste de congelamento realizado à temperatura de -10°C

Os resultados do teste de formação de gelo estavam planeados inicialmente para avaliar o tipo de congelamento que as gotas de água colocadas à superfície sofriam, no entanto veio a revelar-se um teste conclusivo acerca da nucleação e crescimento de gelo na superfície das amostras.

Foi possível identificar que as superfícies super-hidrofóbicas tiveram maior capacidade para repelir a formação de gelo das suas superfícies. A baixa molhabilidade aparentou ser um dos fatores mais importantes na prevenção da formação de gelo, no entanto a topografia das amostras pode ter um impacto relevante quando a molhabilidade das amostras aumenta. Para a amostra hidrofílica foi visível que a sua atração pela água promoveu a maior formação de gelo à superfície

Capítulo V:

Conclusões

V. Conclusões

Durante o presente trabalho experimental foi estudada a capacidade de revestimentos hidrofílicos, hidrofóbicos e super-hidrofóbicos na prevenção da formação calcário e de gelo na superfície das várias amostras, tentando relacionar com a morfologia, topografia e ângulo de contacto com água.

Os resultados de ângulo de contacto com água das amostras foram conclusivos quanto à topografia ótima para promover a super-hidrofobicidade. Sendo que o revestimento comercial com 1% em peso de partículas de sílica com $0.2\mu\text{m}$ apresentou um WCA de $172,03\pm 4,10$, sendo a amostra com menor molhabilidade. Este resultado deve-se à energia de superfície revestimento comercial SSM associada à topografia promovida pela adição de partículas ao revestimento, promovendo um efeito semelhante ao do modelo Cassie-Baxter.

O teste de imersão durante 14 dias mostrou que a molhabilidade dos revestimentos pode afetar a sua durabilidade, sendo que os revestimentos super-hidrofóbicos apresentaram uma performance melhor ao longo do tempo.

Com os testes de deposição de “calcário” e formação de gelo foi possível identificar que as superfícies super-hidrofóbicas têm um comportamento benéfico na prevenção de formação de gelo e de calcário. Sendo visível que as amostras com maior molhabilidade promoveram maior deposição de calcário e de gelo nas suas superfícies, no entanto a morfologia e topografia das amostras mostraram ser um fator importante.

Com esta dissertação modificou-se um revestimento comercial para alterar a molhabilidade do revestimento de hidrofóbica para super-hidrofóbica através da alteração da topografia. Embora os resultados tenham sido bastante promissores, no que diz respeito ao comportamento dos revestimentos super-hidrofóbicos na prevenção de calcário e de formação de gelo, o seu comportamento mecânico deixa bastante a desejar, sendo que as amostras eram facilmente danificadas quando se aplicava uma força mecânica externa. Este comportamento mecânico pode dever-se ao tipo de topografia necessária para promover a super-hidrofobicidade neste revestimento específico, podendo ter uma microestrutura frágil ou um baixo teor de ligante entre partículas. O caso ideal seria ter um revestimento com a estabilidade química e física do sol-gel associado a propriedades super-hidrofóbicas.

Capítulo VI:

Sugestões para trabalhos futuros

VI. Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se que sejam realizados revestimentos super-hidrofóbicos com uma estabilidade mecânica superior e sejam avaliadas de forma mais representativa das condições reais de aplicação.

Para aumentar a estabilidade mecânica poderia ser realizado com um revestimento com uma energia de superfície superior de forma a que a rugosidade se assemelha-se à da amostra sol-gel estudada, garantindo uma estabilidade mecânica superior.

Para o teste de calcário sugere-se a utilização de um sistema contínuo com água com dureza elevada a fluir sobre a amostra num circuito fechado ou aberto, sendo os principais parâmetros a controlar dureza da água e temperatura da amostra.

Para o teste de formação de gelo poderia se utilizado um túnel de vento com as condições propícias à formação de gelo.

Capitulo VII:

Bibliografia

VII. Bibliografia

1. Yaya, A., et al., *LAYERED NANOMATERIALS-A REVIEW*. G.J. E.D.T., 2012. **1(2)**(2319 – 7293): p. 32-41.
2. Ganesh, V.A., et al., *A review on self-cleaning coatings*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(41): p. 16304-16322.
3. Liu, K., X. Yao, and L. Jiang, *Recent developments in bio-inspired special wettability*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(8): p. 3240-3255.
4. Liu, K., et al., *Bioinspired construction of Mg--Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(18): p. 183103-3.
5. Yan, Y.Y., N. Gao, and W. Barthlott, *Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2011. **169**(2): p. 80-105.
6. Chen, H., et al., *Comparative analysis of the dynamic contact angles for two types of superhydrophobic layered double hydroxide film surfaces*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(12): p. 2957-2962.
7. Cho, Y.I., C. Fan, and B.-G. Choi, *THEORY OF ELECTRONIC ANTI-FOULING TECHNOLOGY TO CONTROL PRECIPITATION FOULING IN HEAT EXCHANGERS*. International Communications in Heat and Mass Transfer, 1997. **24**(6): p. 757-770.
8. Dowling, D.P., et al., *Evaluation of the anti-fouling properties of nm thick atmospheric plasma deposited coatings*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(5): p. 1544-1551.
9. Hock, V.F., et al., *Development and Testing of an Anti-Scale/Corrosion Resistant Coating for Domestic Hot Water Heat Exchangers*, 1990, DTIC Document.
10. Kukulka, D.J. and P. Leising, *Evaluation of heat exchanger surface coatings*. Applied Thermal Engineering, 2010. **30**(16): p. 2333-2338.
11. Antonini, C., et al., *Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems*. Cold Regions Science and Technology, 2011. **67**(1–2): p. 58-67.
12. Mittal, K.L., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 2009: VSP.
13. Yuan, Y. and T.R. Lee, *Contact Angle and Wetting Properties*, in *Surface Science Techniques*, G. Bracco and B. Holst, Editors. 2013, Springer Berlin Heidelberg. p. 3-34.
14. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805. **95**(ArticleType: research-article / Full publication date: 1805 /): p. 65-87.
15. Gould Robert, F., *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. 1964, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. i-iii.
16. Dotan, A., et al., *The Relationship between Water Wetting and Ice Adhesion*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009. **23**(15): p. 1907-1915.
17. Wenzel, R.N., *RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER*. Industrial & Engineering Chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.
18. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**(0): p. 546-551.
19. Guo, Z.-G., W.-M. Liu, and B.-L. Su, *A stable lotus-leaf-like water-repellent copper*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(6): p. 063104-3.
20. Li, X.-M., D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, *What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces*. Chemical Society Reviews, 2007. **36**(8): p. 1350-1368.
21. Basu, B.J., V. Dinesh Kumar, and C. Anandan, *Surface studies on superhydrophobic and oleophobic polydimethylsiloxane–silica nanocomposite coating system*. Applied Surface Science, 2012. **261**(0): p. 807-814.
22. Ayres, J., W.H. Simendinger, and C.M. Balik, *Characterization of titanium alkoxide sol–gel systems designed for anti-icing coatings: II. Mass loss kinetics*. Journal of Coatings Technology and Research, 2007. **4**(4): p. 473-481.
23. Ayres, J., W.H. Simendinger, and C.M. Balik, *Characterization of titanium alkoxide sol–gel systems designed for anti-icing coatings: I. Chemistry*. Journal of Coatings Technology and Research, 2007. **4**(4): p. 463-471.

24. Jung, S., et al., *Are Superhydrophobic Surfaces Best for Icephobicity?* Langmuir, 2011. **27**(6): p. 3059-3066.
25. Cao, L., et al., *Anti-Icing Superhydrophobic Coatings*. Langmuir, 2009. **25**(21): p. 12444-12448.
26. Wang, D. and G.P. Bierwagen, *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64**(4): p. 327-338.
27. Raps, D., et al., *Development of Corrosion Protection Coatings for AA2024-T3 Using Micro-Encapsulated Inhibitors*, in *Smart Coatings III*. 2010, American Chemical Society. p. 165-189.
28. Nanocoat, *Deckgrip Safety Data Sheet*. 2013: p. 8.
29. Jindasuwan, S., et al., *Surface characteristics of water-repellent polyelectrolyte multilayer films containing various silica contents*. Thin Solid Films, 2009. **517**(17): p. 5001-5005.
30. Lakshmi, R.V., T. Bharathidasan, and B.J. Basu, *Superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings with enhanced hardness*. Applied Surface Science, 2011. **257**(24): p. 10421-10426.
31. Sigma-Aldrich, *Product information: FUMED SILICA (Product Number S 5130)*.
32. Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/s5505?lang=pt®ion=PT>. 2013.
33. Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/s5130?lang=pt®ion=PT>. 2013.
34. Cabot, C., *Fumed Silica and Fumed Alumina in Coatings Applications*. 2008: p. 8.
35. Cabot, C., *Fractal aggregates: What do we mean by particle size?*
36. Grosso, D., *How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(43): p. 17033-17038.
37. Horcas, I., et al., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(1): p. 013705-8.
38. Sarid, D., *Tapping-mode scanning force microscopy: Metallic tips and samples*. Computational Materials Science, 1996. **5**(4): p. 291-297.
39. Group, D.I.V.M., *MultiMode™ SPM Instruction Manual*. 1999.
40. Srinivasan, S., G.H. McKinley, and R.E. Cohen, *Assessing the accuracy of contact angle measurements for sessile drops on liquid-repellent surfaces*. Langmuir, 2011. **27**(22): p. 13582-13589.
41. Goto, M., *Some mineralo-chemical problems concerning calcite and aragonite, with special reference to the genesis of aragonite*. Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University. Series 4, Geology and mineralogy= 北海道大學理學部紀要, 1961. **10**(4): p. 571-640.
42. Reissland, B., K. Scheper, and S. Fleischer, *PREPARATION OF CALCIUM BICARBONATE USING MINERAL WATER*. 2007.
43. Schwartz, W., Preston E. Cloud Jr., *Environment of Calcium Carbonate Deposition West of Andros Island, Bahamas VI u. 138 S., 46 Abb. 38 Tab., 10 Taf. Washington 1962: US Government Printing Office (Geol. Surv. Prof. Paper 350) \$ 1.50. Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie*, 1965. **5**(1): p. 83-83.
44. Siegel, F.R. and M.W. Reams, *TEMPERATURE EFFECT ON PRECIPITATION OF CALCIUM CARBONATE FROM CALCIUM BICARBONATE SOLUTIONS AND ITS APPLICATION TO CAVERN ENVIRONMENTS*. Sedimentology, 1966. **7**(3): p. 241-248.
45. Xu, K., et al., *Effects of modifiers on the hydrophobicity of SiO₂ films from nano-husk ash*. Applied Surface Science, 2013. **276**(0): p. 796-801.
46. Wei, K., H. Zeng, and Y. Zhao, *Substrate material affects wettability of surfaces coated and sintered with silica nanoparticles*. Applied Surface Science, 2013. **273**(0): p. 32-38.

Capitulo VIII:

Anexos

VIII. Anexos

1. Rugosidade RMS

Tabela 7: Resultados da altura média de cada amostra e rugosidade RMS obtidos pelo software WSxM[37]

Amostra	Altura média(nm)	Rugosidade RMS(nm)
Copper	314,2	87,9
SGTi	142,4	22,3
SSM	493,4	115,1
SSM102	569,8	177,0
SSM107	517,9	142,1
SSM302	556,8	181,9
SSM307	849,7	214,9